

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS**  
Departamento de Cristalografía y Mineralogía



TESIS DOCTORAL

**Mecanismos de nucleación y crecimiento de fosfatos de  
calcio mediante la técnica del gel de sílice**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Victoria López-Acevedo**

Madrid, 2015

TP  
1985  
085

Victoria López-Acevedo Cornejo



n-53-006357-2

MECANISMOS DE NUCLEACION Y CRECIMIENTO DE FOSFATOS  
DE CALCIO MEDIANTE LA TECNICA DEL GEL DE SILICE

Departamento de Cristalografía y Mineralogía  
Facultad de Ciencias Geológicas  
Universidad Complutense de Madrid  
1985



Colección Tesis Doctorales. Nº 85/85

© Victoria López-Acevedo Cornejo  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 28015 Madrid  
Madrid, 1985  
Xerox 9400 X 721  
Depósito Legal: M-17143-1985

VICTORIA LOPEZ-ACEVEDO CORNEJO

MECANISMOS DE NUCLEACION Y CRECIMIENTO DE FOSFATOS DE CALCIO MEDIANTE LA  
TECNICA DEL GEL DE SILICE.

Memoria presentada para la obtención del  
grado de Doctor en Ciencias Geológicas.

Dirigida por: Prof. Dr. José Luis Amorós

Codirigida por: Prof. Dr. J.M. García-Ruiz

Dpto. de Cristalografía y Mineralogía

Facultad de Geología.

Universidad Complutense.

MADRID - 1983



A mis padres.



No quisiera terminar la redacción de esta memoria sin expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que la han hecho posible.

A los profesores José Luis Amorós y Juan Manuel - García-Ruiz, directores de la misma, por su valiosa colaboración y ayuda.

A mis amigos Juan Luis, Manolo, Alberto, Isabel y Marisa y a todas aquellas personas que de una forma u otra me prestaron su apoyo durante la realización de esta tesis.

La Dra. E. Ibarrola del Departamento de Petrología de la Universidad Complutense, el Dr. J. Soriano del Laboratorio de Ensayos del Ministerio de Obras Públicas, el Dr. J.M. Serratorsa del Laboratorio de - Edafología y Agrobiología Vegetal del C.S.I.C. y al Dr. M.A. Hoyos del Departamento de Geología y Geoquímica de la Universidad Autónoma, pusieron a mi disposición los medios técnicos que necesité para la elaboración de algunos aspectos de esta memoria.

A María por la paciencia y esmero dedicados a la mecanografía de este trabajo.





## INDICE

	Página
1. INTRODUCCION. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA.....	1
2. ANTECEDENTES.....	5
3. APATITOS DE INTERES BIOLOGICO.....	12
3.1. Características estructurales y cristal químicas.....	12
3.1.1. Hidroxiapatito, (HAP).....	12
3.1.2. Fosfato octacálcico, (OCP).....	21
3.1.3. Brushita, (DCPD).....	22
3.1.4. Monetita, (DCPA).....	27
3.2. Transformaciones y equilibrios de fase durante la cristali zación del Fosfato Cálcico.....	33
3.2.1. Mecanismos de transformación propuestos.....	36
4. TECNICA DE CRECIMIENTO DE CRISTALES EN GEL DE SILICE, (T.C.C.G). ..	49
4.1. Estado actual de conocimientos.....	51
4.1.1. Posición del primer precipitado.....	54
4.1.2. Tiempo de formación del primer precipitado.....	55
4.1.3. Anchura del primer precipitado.....	58
5. DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS.....	59
5.1. Gel Activo, (G.A).....	59
5.2. Gel Inerte, (G.I).....	64
5.3. Extracción de los cristales.....	67
5.4. Técnicas auxiliares.....	67
5.4.1. Microscopía óptica.....	67
5.4.2. Microscopía electrónica de barrido.....	68
5.4.3. Difracción de Rayos-X.....	68
5.4.4. Espectroscopía de infrarrojos.....	69
5.4.5. Análisis Químico.....	69

6. RESULTADOS.....	70
6.1. Condiciones experimentales iniciales.....	70
6.2. Formación y desarrollo de los precipitados.....	75
6.2.1. Gel Activo.....	77
6.2.1.1. Experiencias realizadas con $\text{CaCl}_2$ 1 y - 0,5 N.....	78
6.2.1.2. Experiencias realizadas con $\text{CaCl}_2$ 0,1 N.....	94
6.2.1.3. Identificación de las especies obtenidas.....	97
6.2.1.4. Experiencias realizadas con indicador de pH.....	111
6.2.2. Gel Inerte.....	118
6.2.3. Aplicación de la espectroscopía de infrarrojos en la identificación de los agregados esferulíticos..	140
6.2.4. Caracterización morfológica y textural de las espe cies obtenidas.....	142
7. INTERPRETACION DE RESULTADOS Y DISCUSION.....	155
7.1. Cinética de precipitación del sistema $\text{CaCl}_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	157
7.1.1. Descripción de la fase acuosa.....	158
7.1.2. Precipitación y condiciones de estabilidad de las fases sólidas.....	165
7.1.3. Contrastación teoría experimento.....	169
7.2. Mecanismos de transporte en gel de sílice. Características geométricas de los precipitados.....	173
7.2.1. Precipitación rítmica. Anillos de Liesegang.....	174
7.2.1.1. Precipitación rítmica del Fosfato Cálci- co en gel activo.....	175
7.2.1.2. Posición de los precipitados formados - en gel activo con $\text{CaCl}_2$ 0,1N.....	195
7.2.2. Posición de los primeros precipitados obtenidos - en gel inerte.....	196
7.3. Características texturales y morfológicas de los precipi- tados.....	197
7.3.1. Posibilidades de nucleación en gel de sílice.....	198

#### IV

7.3.1.1. Nucleación primaria.....	199
7.3.1.2. Papel de la sobresaturación. Nucleación no clásica.....	203
7.3.2. Grados de cristalinidad que presentan los fosfatos de calcio obtenidos experimentalmente. Justifica- ción.....	207
7.3.3. Relaciones estructurales observadas entre las dife- rentes fases. Justificación.....	210
8. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	218
9. BIBLIOGRAFIA.....	225
LISTA DE SIMBOLOS EMPLEADOS.....	239



## 1. INTRODUCCION. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA.

Aunque se conoce un gran número de compuestos de fósforo distintos, el apatito y todas sus posibles variedades son los únicos importantes desde el punto de vista geoquímico, económico e incluso bioquímico.

Los apatitos naturales se encuentran ampliamente distribuidos en yacimientos de todo tipo y origen, rocas ígneas y metamórficas, en segregaciones y en los depósitos sedimentarios denominados fosforitas. Por otra parte, algunas variedades constituyen el principal componente mineral de los tejidos duros de los seres vivos. Estos son los llamados "apatitos biológicos".

Durante mucho tiempo, químicos, cristalógrafos y geólogos (Corbridge, 1980) se han interesado por los apatitos procedentes de medios geológicos, como principal fuente natural de fósforo, de gran importancia en el desarrollo de la química industrial y como materia prima. Así, la estructura del fluorapatito está resuelta desde 1931 y, aunque la complejidad de composición de los apatitos naturales ha dificultado mucho su estudio, el desarrollo de nuevos métodos de síntesis y de ciertas técnicas físicas de análisis han permitido grandes avances en el conocimiento de este compuesto.

Por su parte, médicos y biólogos han dirigido sus esfuerzos al estudio de los apatitos biológicos, que constituyen no sólo huesos y dientes de vertebrados, sino muchas de las calcificaciones patológicas que se pueden producir en el ser humano, intentando comprender por qué unos tejidos se mineralizan de forma normal, mientras que otros lo hacen patológicamente (McConnell, 1973). En este sentido han acumulado una gran cantidad de información, que, sin embargo, dada la dificultad que existe para observar directamente la

formación y desarrollo del apatito en tejidos vivos, no ha conducido aún a explicar satisfactoriamente toda la problemática planteada. Los huesos se componen principalmente de cristales aciculares, muy semejantes a los de hidroxiapatito, íntimamente asociados con proteínas fibrosas y celdas orgánicas del tejido óseo (Corbridge, 1980). Esta asociación da como resultado un material muy elástico y con una fuerza compresiva similar a la del acero. Sin embargo, los huesos más jóvenes son mucho más elásticos y tienen la capacidad de regenerarse por nuevo crecimiento. En este proceso parece jugar un papel esencial la formación de un material altamente desordenado que posteriormente cristaliza dentro de las fibras de colágeno según un mecanismo complicado y poco conocido. Las pequeñas dimensiones de estos cristales hacen muy difícil el cálculo preciso de sus parámetros cristalográficos y, además, no se ha logrado aun separarlos de los constituyentes orgánicos a los que están asociados sin modificar su constitución y estructura.

A partir de aquí es fácil entender la importancia que ha tenido, en todos los trabajos realizados sobre el tema, la confrontación de datos adquiridos por uno y otro bloque de especialistas (Cantacuzene, 1973). Ello ha proporcionado a los médicos, no sólo un mejor conocimiento de la cristaloquímica de estos compuestos, sino también la utilización de ciertas técnicas puramente cristalográficas o químicas, especialmente adecuadas para el estudio de este problema. Y por su parte, químicos y cristalógrafos han podido desarrollar nuevas e interesantes líneas de investigación articuladas con las de los fisiólogos.

Así, aun reconociendo la imposibilidad de reproducir todas las condiciones físico-químicas y fisiológicas que determinan la formación de estos compuestos en los seres vivos, la mayor contribución a su cono

cimiento ha sido el estudio de otros análogos sintéticos (Montel, 1973), obtenidos mediante diversos métodos, entre los que se puede citar la técnica de crecimiento en geles, que al poseer ciertas características similares a las condiciones de cristalización en medios biológicos, ha sido ampliamente utilizada para la simulación "in vitro" de biocristales. Así, el primer objetivo planteado fué la obtención de algunos de estos fosfatos de calcio de interés biológico mediante la aplicación de la técnica de crecimiento en gel de sílice.

Por otra parte, aprovechando ciertas características de esta técnica, que permiten observar en todo momento el desarrollo del proceso que tiene lugar en su interior, estudiar los mecanismos de precipitación de dichas sales, centrándonos sobre todo en la evolución sufrida por las fases iniciales que preceden a la formación de bioapatitos bien cristalizados, tema que constituye el eje central de todas las investigaciones realizadas en este sentido y que, hasta el momento, no ha sido resuelto satisfactoriamente.

Para abordar la problemática planteada hemos creído conveniente iniciar este trabajo revisando los estudios más significativos realizados en torno a este tema, relativos tanto a la síntesis de estos compuestos mediante diversas técnicas como a sus características estructurales y cristaloquímicas, seleccionando aquellos expresamente dirigidos al estudio de la precipitación y transformaciones ocurridas entre las diferentes fases.

A continuación se exponen las características y el estado actual de conocimientos en que se encuentra la técnica de crecimiento en gel de sílice, así como el utillaje empleado para realizar la parte experimental de este trabajo y las técnicas auxiliares utilizadas para la iden-



tificación de los precipitados y para el seguimiento de los procesos que tienen lugar en el interior de los cristalizadores.

Finalmente se contrastan nuestros resultados con los obtenidos por otros autores y con los modelos de transformación propuestos, elaborando una nueva hipótesis explicativa del proceso.

## 2. ANTECEDENTES.

Posiblemente, el primer trabajo de síntesis de cristales biológicos se puede atribuir al doctor D'Ord, citado por H.Vandyke Carter en su libro "The microscopic structure and mode of formation of urinary calculi" publicado en 1873. Este autor, a su vez, obtiene cristales de interés biológico en lo que él llama "medios viscosos" y, variando las condiciones experimentales, consigue diferentes morfologías que compara con las observadas en cristalizaciones de seres vivos.

En aquella época estas experiencias no tuvieron la suficiente trascendencia como para iniciar una línea de investigación. Sin embargo, parece muy destacable la forma en que abordan el problema, planteando una metodología que apenas ha sufrido modificaciones sustanciales desde entonces, salvo en lo que se refiere, por supuesto, al desarrollo y perfeccionamiento tecnológico.

En 1945, Dallemagne y Mélon, realizan en el laboratorio de Cirugía Experimental de la Universidad de Lieja un estudio sobre las cristalizaciones producidas en el transcurso de la neutralización del ácido fosfórico por hidróxido cálcico. En este trabajo encontramos las primeras referencias acerca de un fenómeno que, como veremos más adelante, se ha observado desde entonces en casi todos los experimentos posteriores. Dicho fenómeno consiste en la aparición de un fosfato cálcico, de estructura y composición poco conocidas, que se transforma en apatito cristalino mediante un proceso que tampoco está suficientemente claro. Pascal, en su "Tratado de Química Mineral", señala un fosfato de calcio cristalino, intermedio entre la sal neutra y la sal monoácida, de fórmula  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CaHPO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Posteriormente (Jolibois, 1919)

define este compuesto como  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CaHPO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Dallemagne y Mélon (1945) repiten las experiencias de Jolibois y demuestran que dicha fórmula responde en realidad a la mezcla de dos fosfatos diferentes, brushita- $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y fosfato tricálcico hidratado  $-3[\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de aspecto amorfo, que precipita a la vez que se desarrollan las placas de brushita.

Basándose en los diferentes valores de la relación Ca/P de apatitos biológicos y no biológicos, y en la comparación de sus parámetros cristalográficos, los especialistas consideran que el compuesto ideal más susceptible de entrar en la constitución de tejidos calcificados sería similar al hidroxiapatito. Sin embargo, también detectan la presencia de otras fases minerales, muy poco cristalinas y de composición parecida al fosfato tricálcico hidratado encontrado por Dallemagne y Mélon en sus investigaciones. Estas fases suponen una fracción considerable del contenido mineral total de los tejidos duros, sobre todo si están recientemente mineralizados. Además, se ha podido observar como estos fosfatos pseudoamorfos se transforman en apatitos cristalinos mediante ciertos mecanismos que, aunque poco conocidos, parecen jugar un importante papel en la elaboración y desarrollo de dichos tejidos calcificados (Montel, 1973).

Una de las técnicas más ampliamente utilizadas en la investigación de este problema ha sido la difracción de rayos X. En este sentido, Cifuentes et al. (1967) publicaron un interesante estudio cristalográfico de las fosfaturias precipitadas espontáneamente en la orina, y citan además algunos trabajos anteriores como los de Saupe y Ranganathan (1931), que también aplican extensivamente la difracción de rayos X al estudio de concreciones urinarias. Finalmente revisan las teorías más aceptadas hasta ese momento acerca de la referida transición "amorfo cristalino", citando a Arnold -

(1950) y a Dallemagne y Fabry (1956) que admiten la existencia de una serie - continua de compuestos, desde el fosfato octacálcico  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$ , a través del tricálcico hidratado  $\text{Ca}_9\text{H}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , hasta el hidroxiapatito  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

Después de estos trabajos, el número de publicaciones que tratan del tema se incrementa notablemente. Por una parte consisten en estudios exhaustivos, tanto de composición como texturales, de calcificaciones normales y, sobre todo, patológicas de seres vivos. Algunos de estos se realizan con fines meramente estadísticos (Prien et al. 1968, Sutor et al. 1970, Cifuentes et al. 1972, Lonsdale et al. 1972). Mientras que otros están enfocados a conocer algunos mecanismos implicados en la génesis y desarrollo de los cálculos. Entre estos destacan los trabajos de Vermeulen y Lyon (1968) que abordan el problema como un caso de crecimiento cristalino y dan una respuesta alternativa a la tendencia general existente, que considera la matriz orgánica de los cálculos como un elemento esencial en su desarrollo. Para estos autores, dicha matriz es un elemento accidental que, sin embargo, favorece el crecimiento. - Lonsdale (1968) considera el fenómeno epitáxico como el factor fundamental en el crecimiento de los cálculos, independientemente del papel que pueda jugar - la matriz orgánica.

Por otro lado, encontramos una larga lista de trabajos realizados sobre modelos sintéticos, que abarcan desde la simple utilización o perfeccionamiento de algún método de obtención de biocristales, hasta - los más complicados estudios estructurales o de cinética de crecimiento. A continuación mencionaremos algunos especialmente relacionados con los objetivos - perseguidos en la presente tesis.

La mayoría de las técnicas de síntesis utilizadas en dichos trabajos se basan en reacciones de doble descomposición provocadas en

medios acuosos (soluciones o geles) y en el control de parámetros como pH, concentración y temperatura durante todo el proceso. Entre los que emplean geles como medio de crecimiento merecen la pena destacar los de Rubin y Saffir (1970) que obtienen cristales de brushita de hasta 1,3 cm de largo. Banks et al (1973) cristalizan diversos ortofosfatos en geles orgánicos y de sílice comparando los resultados obtenidos en uno y otro caso a diferentes valores de pH. Lefaucheux et al (1981) caracterizan mediante la técnica de rayos X los cristales de brushita obtenidos y determinan la influencia del pH, densidad del gel y velocidad de crecimiento sobre el grado de perfección alcanzado. Ohta et al. (1982) detallan las morfologías de crecimiento y estructuras de superficie de la brushita relacionando estas características con las cadenas de enlace presentes en su estructura.

Legeros y Legeros (1972) describen el efecto que provocan algunas impurezas en la morfología de los cristales de brushita crecidos por difusión en gel de sílice. En 1973, empleando la misma técnica, Legeros y Morales obtienen cristales de casi todas las sustancias que componen los calcúculos, demostrando que, en función de las condiciones experimentales aplicadas, pueden coexistir diferentes tipos de fosfatos de calcio. En la discusión mencionan la hipótesis de que la brushita se hidroliza para dar apatito en determinados valores de pH. Legeros et al (1973) observan los fosfatos de calcio "amorfos", ACP, procedentes de sistemas biológicos y sintéticos, y admiten a estos últimos como precursores de los precipitados apatíticos cristalinos y también como términos extremos en algunas series de dichos precipitados. En su artículo encontramos, además, una amplia discusión acerca del carácter "amorfo" de estos compuestos previos, en la que sugieren que el ACP se comporta en muchas ocasiones como un material criptocristalino.

Pokric y Pucar (1979) estudian la precipitación - del fosfato cálcico en geles de gelatina y agar agar. Obtienen precipitados en forma de "disco", que inicialmente son amorfos a los rayos X, pero que con el tiempo se transforman en fosfato octacálcico.

Montel (1971) cristaliza apatitos biológicos en soluciones acuosas y estudia su estructura, comportamiento físico-químico, composición química y evolución, encontrando grandes analogías entre estas propiedades y las de la materia mineral de huesos y dientes. Obtiene en todos los casos un precipitado inicial "amorfo", cuya composición se asemeja a la del fosfato tricálcico, que mediante un proceso de hidrólisis interna se transforma en cristalino. Heughebaert y Montel (1973) estudian detalladamente esta transformación en relación con el proceso de hidrólisis y demuestran que el fosfato tricálcico "amorfo" inicial evoluciona, tanto si se mantiene en contacto con una solución acuosa, como si se deja secar a temperatura ambiente o en una estufa. En el primer caso varía la relación Ca/P inicial, mientras que en el segundo este valor se mantiene constante y además, la transformación se produce mucho más rápidamente. Sin embargo, no se observa variación alguna cuando el secado se realiza por liofilización o bien si existen ciertos iones extraños, como el Mg<sup>2+</sup>, en el medio de crecimiento. Además (Montel 1971 y Heughebaert y Montel 1973) plantean la polémica existente acerca de si este proceso se desarrolla como una única solución sólida entre fosfato octacálcico e hidroxiapatito, o bien como dos series continuas de soluciones sólidas articuladas sobre el tricálcico, siendo el octacálcico o el hidroxiapatito los términos extremos de cada una. Finalmente, Montel et al. (1981) proponen algunos mecanismos para la conversión amorfo-cristalino.

Eanes (1973, 1980) sintetiza apatitos en solucio-

nes acuosas y sugiere dos hipótesis para explicar la transición "amorfo-cristalino". En la primera considera la disolución previa del amorfo y subsecuente transformación en fosfato cristalino como el principal mecanismo (Ostwald ripening), mientras que en la segunda el amorfo actúa como sustrato epitaxial para la nucleación secundaria de la fase cristalina. Meyer y Eanes (1977, 1978) basados en datos termodinámicos, sustentan asimismo, la segunda hipótesis de Eanes (1973, 1980) y sugieren que dicha conversión se produce a la vez que un cambio de fase del precipitado amorfo inicial (ACP, de composición muy similar al fosfato tricálcico) en fosfato octacálcico cristalino, el cual posteriormente se hidroliza en hidroxiapatito. Además determinan que el pH y la relación Ca/P del medio son factores clave en la evolución del precipitado.

Füredi-Milhofer et al. (1973) y Brecevic et al. (1976) investigan en diferentes sistemas la influencia de la sobresaturación y del pH sobre los fosfatos de calcio precipitados en medios acuosos y obtienen resultados que apoyan la segunda hipótesis sugerida por Eanes (1973, 1980) al reconocer un precursor criptocristalino como sustrato epitaxial para la cristalización del fosfato octacálcico.

Posner y colaboradores (Posner et al. 1975, 1978, Boskey y Posner, 1976) definen una entidad estructural nueva para el ACP precursor. Consideran que las partículas de ACP están integradas por agrupaciones de unidades estructurales esféricas muy similares a la celdilla unidad del hidroxiapatito. Según estos autores el ACP se transforma en hidroxiapatito mediante un mecanismo autocatalítico.

Brown (1966) propone un modelo para explicar la formación de apatitos no estequiométricos, en el transcurso de la precipitación del fosfato cálcico, basado en el fosfato octacálcico como precursor. Considera

que el primer cristal formado a pH y temperatura fisiológicos consiste en una lámina, de aproximadamente  $18 \text{ \AA}$  de espesor, constituida por celdillas unidad - de octacálcico. Este compuesto inicial presenta algunas anomalías que Brown - atribuye a la extrema delgadez de dicha lámina, es deficiente en fósforo y en su diagrama de difracción de rayos X están ausentes algunas reflexiones propias del octacálcico. Por otra parte, no siempre obtiene hidroxiapatitos estequiométricos al final del proceso por lo que considera que la hidrólisis puede ralentizarse por deficiencias de  $\text{OH}^-$  en el medio de crecimiento. Posteriormente, - Young y Brown (1982) basándose en la determinación precisa de parámetros estructurales, desarrollan ampliamente este modelo.

Marshall y Nancollas (1969) cristalizan brushita - en solución y estudian su cinética de crecimiento. En su artículo comentan la - polémica existente acerca de la naturaleza del fosfato cálcico precursor del - hidroxiapatito cristalino, que muchos autores consideran como brushita. Posteriormente, Nancollas (1977, 1980, 1982) y Nancollas y Tomazic (1977) apoyan la hipótesis de Brown (1966) al observar que la cristalización del hidroxiapatito, sobre semillas de hidroxiapatito en soluciones sobresaturadas estables, se inicia con la formación de una fase inestable semejante al fosfato octacálcico.



### 3. APATITOS DE INTERES BIOLOGICO.

Como ya se ha comentado en capítulos anteriores, el estudio de estos compuestos presenta serios problemas por lo que aun no se ha logrado su determinación exacta y se definen en función de modelos ideales. Así, químicamente se consideran como sales del ácido ortofosfórico, que además de los grupos ortofosfato  $\text{PO}_4^{3-}$  contienen iones calcio y carbonato como componentes principales y otros, presentes en menor proporción como pirofosfato, - fluor, cloro, potasio, sodio, magnesio, etc. Estructuralmente se asimilan al - hidroxiapatito,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , asociado de forma indeterminada al carbonato de calcio.

A continuación se describen las principales características estructurales y cristal químicas así como el proceso de precipitación del hidroxiapatito (HAP), y otros compuestos como fosfato tricálcico apatítico (ACP), fosfato octacálcico (OCP), brushita (DCPD) y monetita (DCPA), - que de una forma u otra se reconocen en medios biológicos.

#### 3.1. CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES Y CRISTALOQUIMICAS.

##### 3.1.1. HIDROXIAPATITO, (HAP).

El hidroxiapatito es el principal representante de una gran familia de compuestos isoestructurales que responden a la fórmula ideal

$\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6 \text{Y}_2$ , donde:

Me - Ca, Sr, Ba, Pb, Mn, Co, Na, K.....

X - P, V, As, Cr.....

Y - F, Cl, (OH),  $\text{CO}_3$ , Br, O.....

Esta familia incluye un conjunto de series de minerales naturales, hidroxiapatitos de composición variable y sales sintéticas que reciben el nombre general de apatitos y tienen el mismo tipo de estructura cristalina hexagonal (Corbridge, 1980).

Estos compuestos admiten una gran variedad de sustituciones, a veces muy complejas, que dan lugar a variaciones en las cargas aniónica o catiónica o a la creación de lagunas (denotadas por  $\square$ ). En general, se puede afirmar que no son estequiométricos, siendo su única característica común la existencia, siempre, de seis grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  o agrupaciones sustituyentes (Montel, 1973).

Los términos extremos más importantes de la serie son:

-Hidroxiapatito - HAP -  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

-Cloroapatito - CIAP -  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$

-Fluorapatito - FAP -  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

En medios geológicos, el fluorapatito es la especie más difundida, siendo mucho menos abundantes el cloroapatito e hidroxiapatito. Sin embargo, como ya dijimos anteriormente, este último es el principal constituyente inorgánico de huesos y dientes animales, así como de muchas calcificaciones patológicas que se pueden producir en los seres vivos.

Pertenecen al grupo espacial  $\text{P6}_3/\text{m}$  o  $\text{C}_{6h}^2$ , con una unidad estequiométrica  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$  por celdilla elemental (Carobbi, 1971). Su estructura es prácticamente igual en los tres términos (Young, 1973), diferenciándose únicamente por la situación de F, OH, y Cl, o como se denominan más generalmente, por conveniencias terminológicas, los iones Y.

Young (1973) considera que la estructura del apatito está basada en dos capas de redes hexagonales formadas por tetraedros  $\text{PO}_4$ . Dichas capas coinciden aproximadamente con dos planos de reflexión situados a  $z = \frac{1}{4}$  y  $z = \frac{3}{4}$  (fig. 3.1), en los que se disponen alternativamente los tetraedros, de manera que el fósforo y dos de los oxígenos quedan al mismo nivel del plano correspondiente (fig. 3.2), mientras que los oxígenos restantes se sitúan uno por encima y otro por debajo de dicho plano, pero simétricamente equivalentes por él. Esta disposición de los tetraedros configura una especie de canales abiertos, paralelos a c. Hay dos clases de canales, en unos se centran los ejes ternarios y en los otros el eje senario helicoidal de la estructura (fig. 3.3).

En cada celdilla hay dos canales del primer tipo y en cada uno se alinean dos iones calcio próximos a  $z = 0$  y  $z = \frac{1}{2}$ , que forman columnas de Ca a través de la estructura. Cada uno de estos calcios se coordina con nueve oxígenos, tres por encima de él, tres por debajo y tres al mismo nivel aproximadamente. El segundo tipo de canal, en el que se centra el eje  $6_3$ , está delimitado por iones calcio que se acomodan en las depresiones de los tetraedros  $\text{PO}_4$  (fig. 3.2). Hay seis Ca rodeando a cada canal, dispuestos en dos triángulos girados entre sí  $60^\circ$  en los niveles  $z = \frac{1}{4}$  y  $z = \frac{3}{4}$ , coincidentes con los dos planos de reflexión. Es decir, se definen dos posiciones para el calcio, los Ca (I) sobre los ejes ternarios y los Ca (II) bordeando a los túneles del eje  $6_3$ .

Por último, los iones Y se acomodan a lo largo del eje senario, formando cadenas que se extienden a través de toda la estructura. La posición exacta de Y es diferente en cada apatito (Montel, 1973), (fig. 3.4), así, los iones  $\text{F}^-$  se centran en los planos Ca (II). Los  $\text{OH}^-$  se pueden situar un poco encima o un poco por debajo de dichos planos, coincidiendo con el eje  $6_3$ , de

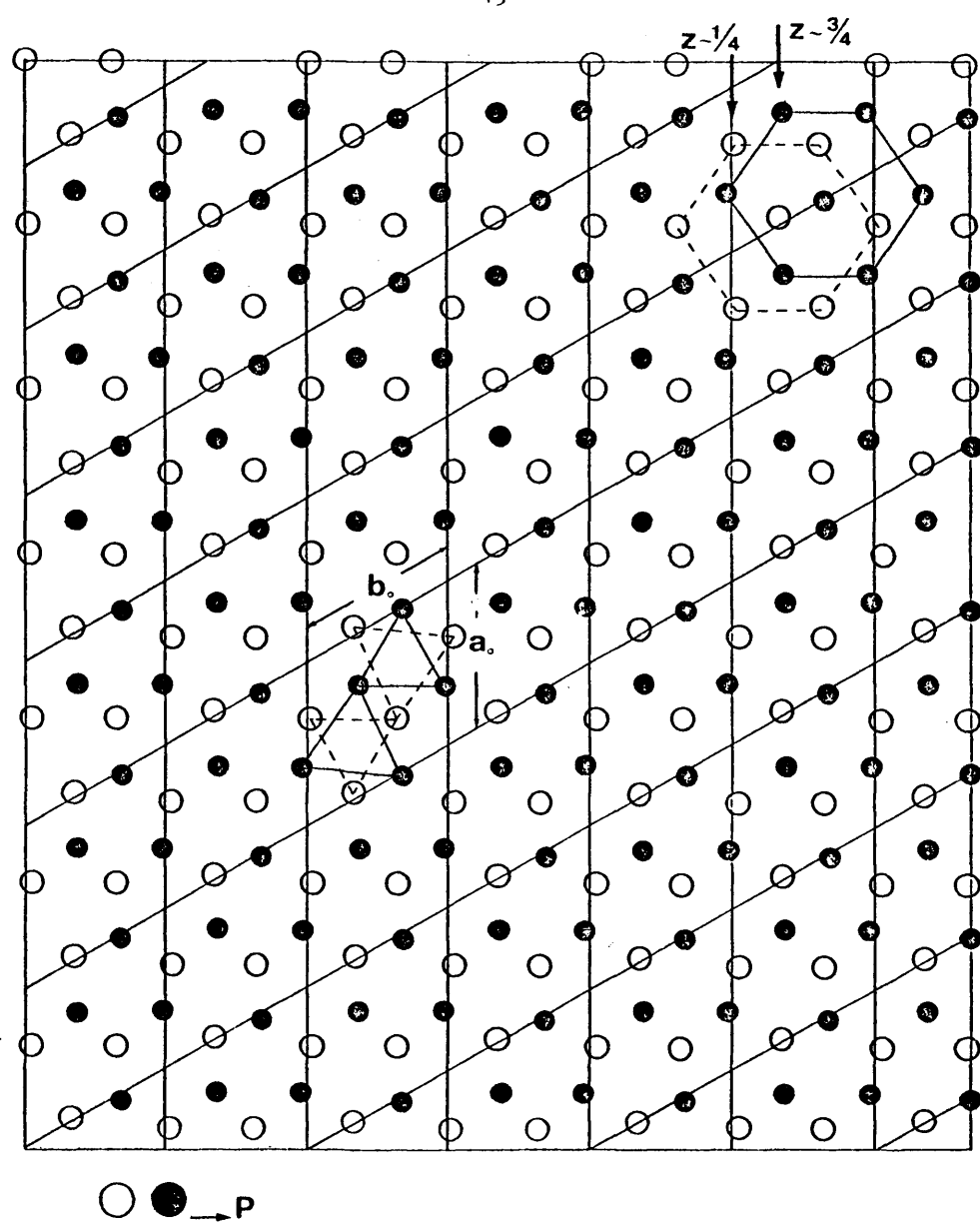
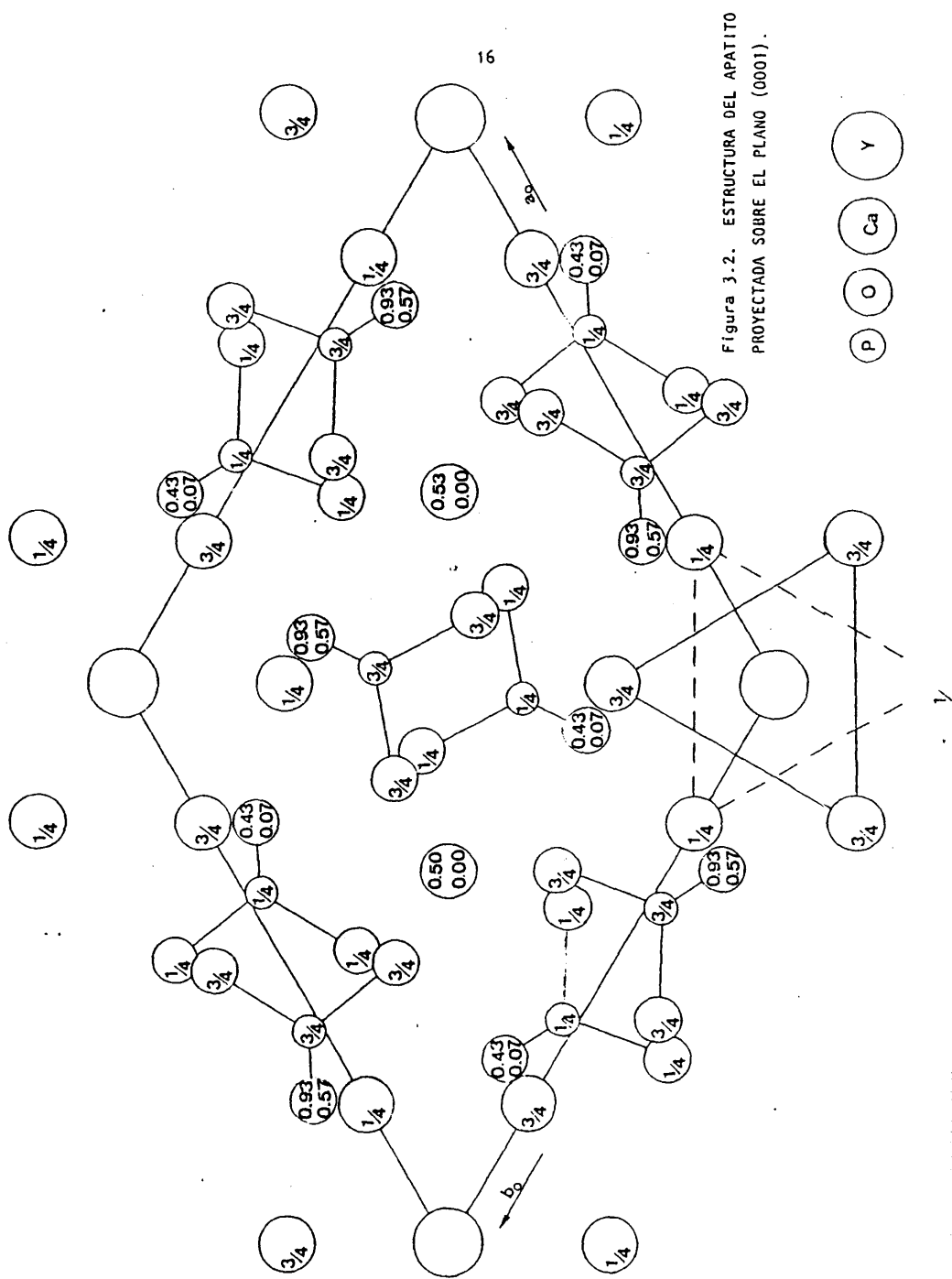


Figura 3.1. DISPOSICION DEL FOSFORO EN LA RED DEL APATITO. PROYECCION SOBRE EL PLANO (0001).



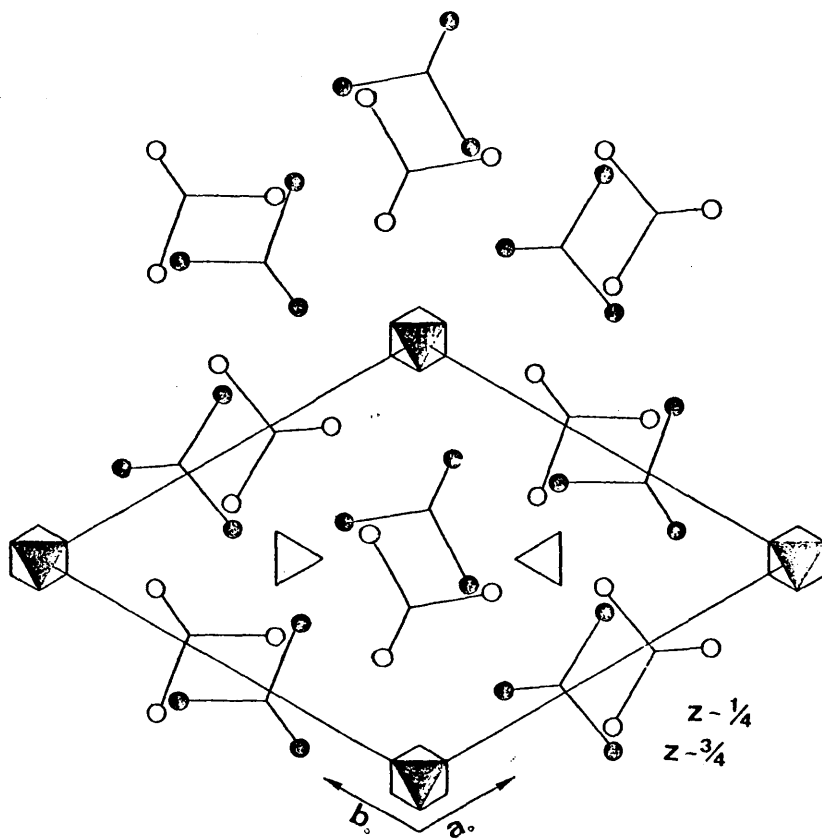





Figura 3.3. PROYECCION SOBRE (0001) DE LOS ELEMENTOS DE SIMETRIA Y LOS GRUPOS  $PO_4$  EN LA CELDA DEL APATITO.

-  -Senario de inversión.
-  -Ternario.
-  -Grupos  $PO_4$

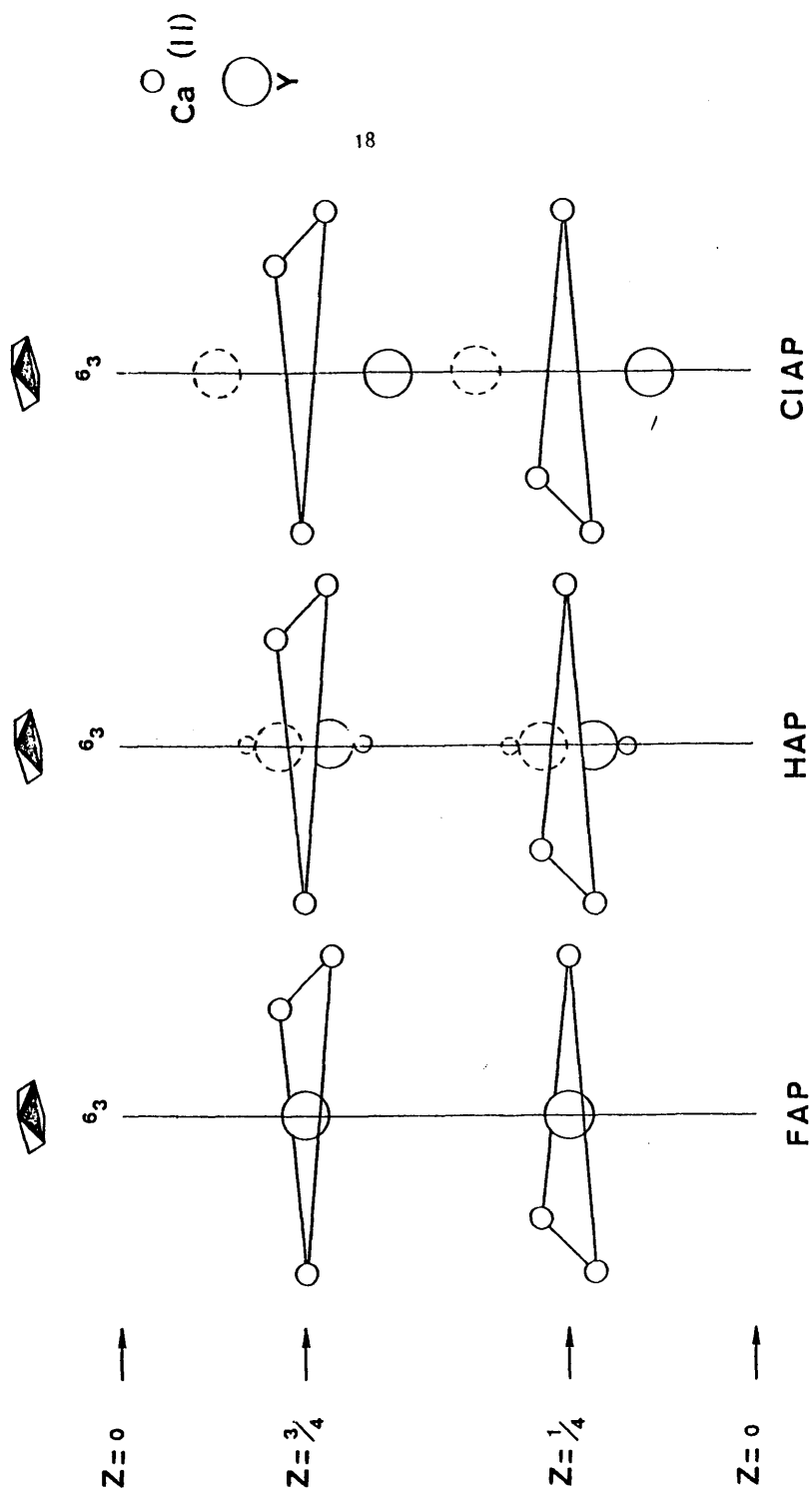


Figura 3.4. DISPOSICION DE LOS IONES Y EN EL INTERIOR DE LOS CANALES FORMADOS POR  $\text{Ca}^{2+} \text{ (II)}$ .

manera que cada una de estas dos posiciones sólo se ocupa estadísticamente en un 50%. Además, se requiere que los  $\text{OH}^-$  existentes en una misma columna, o en determinados fragmentos de ella, limitados por vacantes o impurezas, estén orientados de forma similar, ya que los hidrógenos del dipolo no se pueden enfrentar dentro del espacio definido por los planos Ca (II). Finalmente, las iones  $\text{Cl}^-$  se sitúan de forma semejante a los  $\text{OH}^-$  del hidroxiapatito, alternando en este caso dos posiciones a  $1/3$  o a  $2/3$  de la distancia entre planos Ca (II).

En las tablas 3.1 y 3.2 se expresan los parámetros de la red hexagonal para las tres especies, así como las posiciones atómicas equivalentes dadas por Wychoff (1965) para FAP e HAP.

En el caso de que el hidroxiapatito y cloroapatito sean muy puros y estén libres de vacantes, es decir, próximos a la estequiometría, con más de un 50% de posiciones ocupadas, tienden a presentar un empaquetado pseudo hexagonal monoclinico (Young, 1973), grupo espacial  $P2_1/b$ , en el que el eje  $6_3$  queda sustituido por un  $2_1$ . Pese a ello, los grupos  $\text{PO}_4$  y el Ca ocupan las mismas posiciones en las dos estructuras.

Los parámetros de las redes hexagonal y monoclinica para las diferentes especies son los siguientes:

Especie	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	(°)
FAP	$P6_3/m$	9,367	-	6,844	-
HAP	$P6_3/m$	9,418	-	6,880	-
HAP	$P2_1/b$	9,421	2a	6,881	120
CIAP	$P2_1/b$	9,642	2a	6,764	120

Según Young (1973).



Tabla 3.1. Parámetros reticulares del HAP.

Especie	Grupo Espacial	a (Å)	c (Å)
FAP	P6 <sub>3</sub> /m	9,3684	6,8841
HAP	P6 <sub>3</sub> /m	9,418	6,883
CIAP	P6 <sub>3</sub> /m	9,629	6,776

Tabla 3.2. Posiciones atómicas equivalentes (FAP e HAP).

Átomos	Posiciones	X	Y	Z
Ca (1)	(4f)	-1/3	-2/3	-0,001
		-1/3	-2/3	-0,499
Ca (2)	(6f)	-0,246	-(-0,007)	-1/4
		-0,007	-0,253	-1/4
		-(-0,253)	-(-0,246)	-1/4
P	(6h)	0,400	0,369	-1/4
O (1)	(6h)	0,329	0,484	-1/4
O (3)	(12i)	-0,348	-0,259	-0,073
		-(-0,259)	-0,089	-0,073
		-(-0,089)	-(-0,348)	-0,073
		-0,348	-0,259	-0,4927
		-(-0,259)	-0,089	-0,4927
		-(-0,089)	-(-0,348)	-0,4927
		-(-0,089)	-(-0,348)	-0,4927

(Wychoff, 1965).

En definitiva, se puede afirmar que los apatitos no solo no están caracterizados por una fórmula precisa, sino que tampoco poseen una simetría cristalina bien definida, aunque hay un dato estructural, - que aparece en todos los casos, que juega un papel esencial en su comportamiento físicoquímico (Montel, 1973), y es precisamente, la existencia de los canales a lo largo de los ejes de simetría, que al proporcionar una movilidad excepcional a los iones que se centran sobre dichos ejes, hacen que estas estructuras sean especialmente propensas a las sustituciones. De tal manera esto es así, que en algunos yacimientos donde el apatito está presente como mineral - accesorio, puede llegar a contener concentraciones interesantes, desde el punto de vista comercial, de ciertos elementos de tierras raras como Ce, La o Y, que tienden a acumularse en ellos (Mac Connell, 1973). Entre las sustituciones más estrechamente relacionadas con la bioquímica de tejidos calcificados animales están la de iones  $\text{CO}_3^-$  y  $\text{HPO}_4^-$  por  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{OH}^-$ , y la incorporación estructural de agua molecular en la red apatítica.

### 3.1.2. FOSFATO OCTACÁLCICO, (OCP).

Este compuesto es una variedad no estequiométrica del hidroxiapatito que, aunque no tiene equivalente mineral, en medios geológicos, se reconoce frecuentemente en muchas calcificaciones de los seres vivos.

Su forma cristalina depende del número de moléculas de agua de cristalización que posea por celdilla unidad (Santos, 1979). El más común, de fórmula:  $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{PO}_4\text{H}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  o como también se expresa:  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , fosfato octacálcico dihidrógeno, pertenece al triclínico, grupo es

pacial  $C_1^1$  ( $P\bar{1}$ ), con todos sus átomos en posiciones generales  $(2i)-(x \text{ y } z)$ .

En las tablas 3.3 y 3.4 se expresan los parámetros de la red y las posiciones atómicas dadas por Wychoff (1965) para este compuesto, que, al igual que el hidroxiapatito, posee una estructura ordenada en capas de grupos fosfato, situadas a  $z \ 1/4$  y  $z \ 3/4$  (fig. 3.5). La figura 3.6 representa la estructura de este compuesto, proyectada sobre un plano perpendicular al eje  $c_0$ . Con el fin de visualizar más claramente la distribución de sus átomos, se han omitido en ella las posiciones correspondientes a los oxígenos que van asociados al fósforo.

En la región definida entre  $1/4$  y  $-1/4$  de  $x$  encontramos la misma distribución atómica que en el apatito (fig. 3.1 y 3.5), con los mismos canales que en este bordean al eje ternario y que en el octacálcico también están rellenos por iones calcio. En la región  $3/4 > x > 1/4$  se concentran las moléculas de agua, asociadas a los grupos fosfato formados por  $P(5)$  y  $P(6)$ , ocupando el espacio de los iones  $Ca(II)$  del apatito. Young et al (1982) denominan a estas dos regiones como la "capa apatítica" y la "capa hidratada".

### 3.1.3. BRUSHITA. (DCPD).

El fosfato dicálcico dihidratado  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ , mineral brushita, se encuentra en bioprecipitados y en depósitos de fosfatos sedimentarios.

Durante mucho tiempo se ha considerado como un isomorfo del yeso; sin embargo, su estructura corresponde en realidad al grupo espacial  $C_S^4$  ( $1a$ ) de menor simetría que el  $C_{2n}^6$  correspondiente al yeso.

Tabla 3.3. Parámetros reticulares del OCP.

$a_o = 19,87 \text{ \AA}$	$b_o = 9,63 \text{ \AA}$	$c_o = 6,87 \text{ \AA}$
$\alpha = 89^\circ 17'$	$\beta = 92^\circ 13'$	$\gamma = 108^\circ 57'$

Tabla 3.4. Posiciones atómicas en el OCP.

Atomo	X	Y	Z
Ca (1)	0,0717	0,7929	0,0048
Ca (2)	0,0702	0,8055	0,5029
Ca (3)	0,3660	0,0246	0,0226
Ca (4)	0,3628	0,8339	0,5313
Ca (5)	0,1071	0,4490	0,7617
Ca (6)	0,2016	0,6600	0,2745
Ca (7)	0,2178	0,1250	0,7697
Ca (8)	0,1153	0,2006	0,2606
P (1)	0,0431	0,4473	0,2576
P (2)	0,2073	0,7703	0,7749
P (3)	0,2348	0,0096	0,2736
P (4)	0,0562	0,0708	0,7577
P (5)	0,4922	0,8646	0,2668
P (6)	0,3001	0,4743	0,2455
O (1)	0,0638	0,3836	0,0744
O (2)	0,0751	0,3835	0,4312
O (3)	0,1897	0,6633	0,5986
O (4)	0,1812	0,6769	0,9556
O (5)	0,2589	0,0867	0,0798
O (6)	0,2452	0,1271	0,4356
O (7)	0,1031	0,0981	0,5766
O (8)	0,1072	0,1030	0,9404

Tabla 3.4. (cont.)

Atomo	X	Y	Z
0 (9)	0,4891	0,7499	0,1045
0 (10)	0,4803	0,7856	0,4661
0 (11)	0,0693	0,6141	0,2600
0 (12)	0,0386	0,6095	0,7360
0 (13)	0,1600	0,8727	0,7506
0 (14)	0,2852	0,8573	0,7889
0 (15)	0,1547	0,9172	0,2606
0 (16)	0,2803	0,9085	0,3103
0 (17)	0,0075	0,1677	0,7543
0 (18)	0,0133	0,9075	0,7606
0 (19)	0,4317	0,9276	0,2311
0 (20)	0,4332	0,0284	0,7404
0 (21)	0,2187	0,4045	0,2111
0 (22)	0,3272	0,3791	0,3976
0 (23)	0,3335	0,4730	0,0520
0 (24)	0,3153	0,6280	0,3236
0 (25)	0,4212	0,2259	0,2577
0 (26)	0,3481	0,2501	0,8202
0 (27)	0,3506	0,6046	0,7244
0 (28)	0,2205	0,3886	0,7743
0 (29)	0,4618	0,4719	0,6508

(Wychoff, 1965)

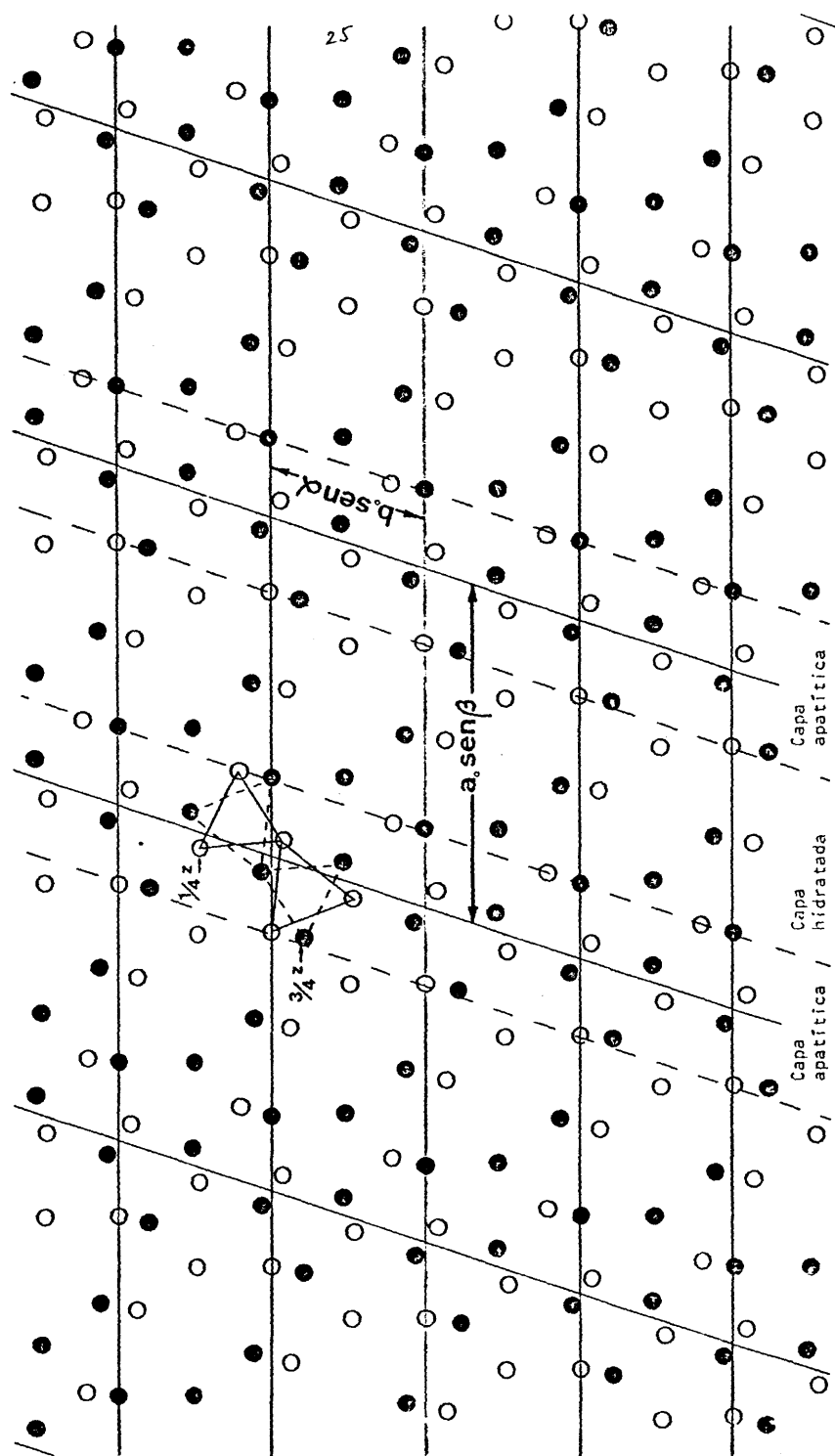


Figura 3.5. DISPOSICION DEL FOSFORO EN LA RED DEL OCP. PROYECCION SOBRE UN PLANO PERPENDICULAR AL EJE Z.



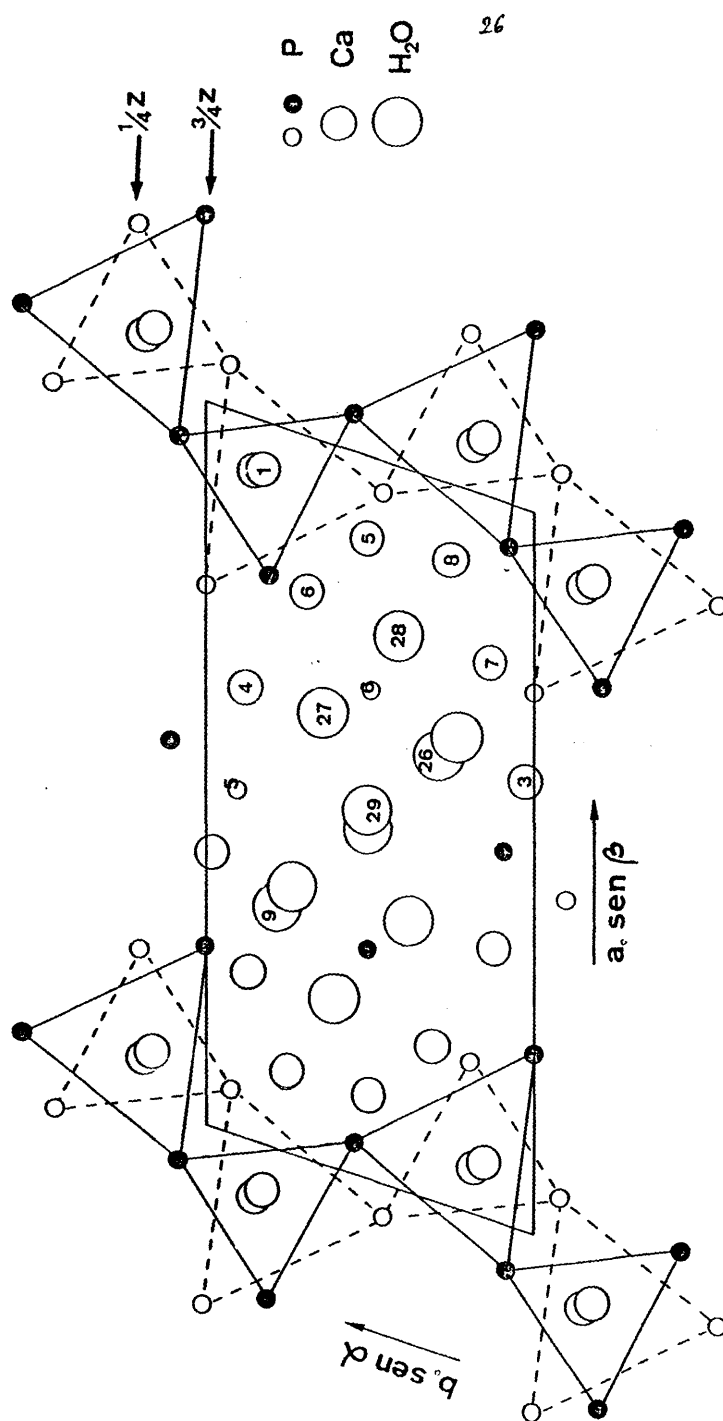


Figura 3.8 . ESTRUCTURA DEL OCP SOBRE UN PLANO PERPENDICULAR AL EJE Z.

Según Wychoff (1965) los átomos ocupan las posiciones (4a)  $x, y, z; x+1/2, y+1/2, z+1/2; x+1/2, \bar{y}, z; x, 1/2-y, z+1/2$ . Sus parámetros reticulares vienen dados en la tabla 3.5, y las posiciones atómicas en la tabla 3.6.

En la figura 3.7 se representa su estructura, proyectada sobre el plano (010). En ella se observa como los grupos  $PO_4$  se ordenan en forma de capas corrugadas dispuestas paralelamente a  $b$ , entre las que se ligan las moléculas de agua.

#### 3.1.4. MONETITA (DCPA).

Este compuesto, de fórmula  $CaHPO_4$ , pese a ser más estable que la brushita en condiciones de presión y temperatura ambientales es mucho menos frecuente que esta.

Pertenece al triclinico, grupo espacial  $C_1^1$  (P1), - con todos sus átomos en posiciones generales  $(Zi)-(x, y, z)$ . Posee cuatro moléculas por celdilla unidad. Las dimensiones de la celdilla así como sus posiciones atómicas (Wychoff, 1965) se muestran en las tablas 3.7 y 3.8 respectivamente.

Al igual que la brushita posee una estructura en - capas corrugadas, pero en este caso muy distorsionadas. Young y Brown (1982) - atribuyen esta deformación a la ausencia de agua entre dichas capas, lo que daría lugar a una fuerte interacción entre ellas. En la figura 3.8 se muestra la proyección de su estructura sobre el plano (001).



Tabla 3.5. Parámetros reticulares de la brushita.

$a_o = 5,812 \text{ \AA},$	$b_o = 15,180 \text{ \AA},$	$c_o = 6,239 \text{ \AA}$
	$\beta = 116^\circ 25'$	

Tabla 3.6. Posiciones atómicas de la brushita.

Atomo	X	Y	Z
Ca	0,2510	0,8269	0,0045
P	0,2541	0,3213	-0,0128
O (1)	0,227	0,366	0,224
O (2)	0,476	0,277	0,089
O (3)	0,253	0,391	-0,203
O (4)	-0,015	0,261	-0,087
H <sub>2</sub> O (1)	0,159	0,927	0,254
H <sub>2</sub> O (2)	0,392	0,948	0,759

(Wychoff, 1965)

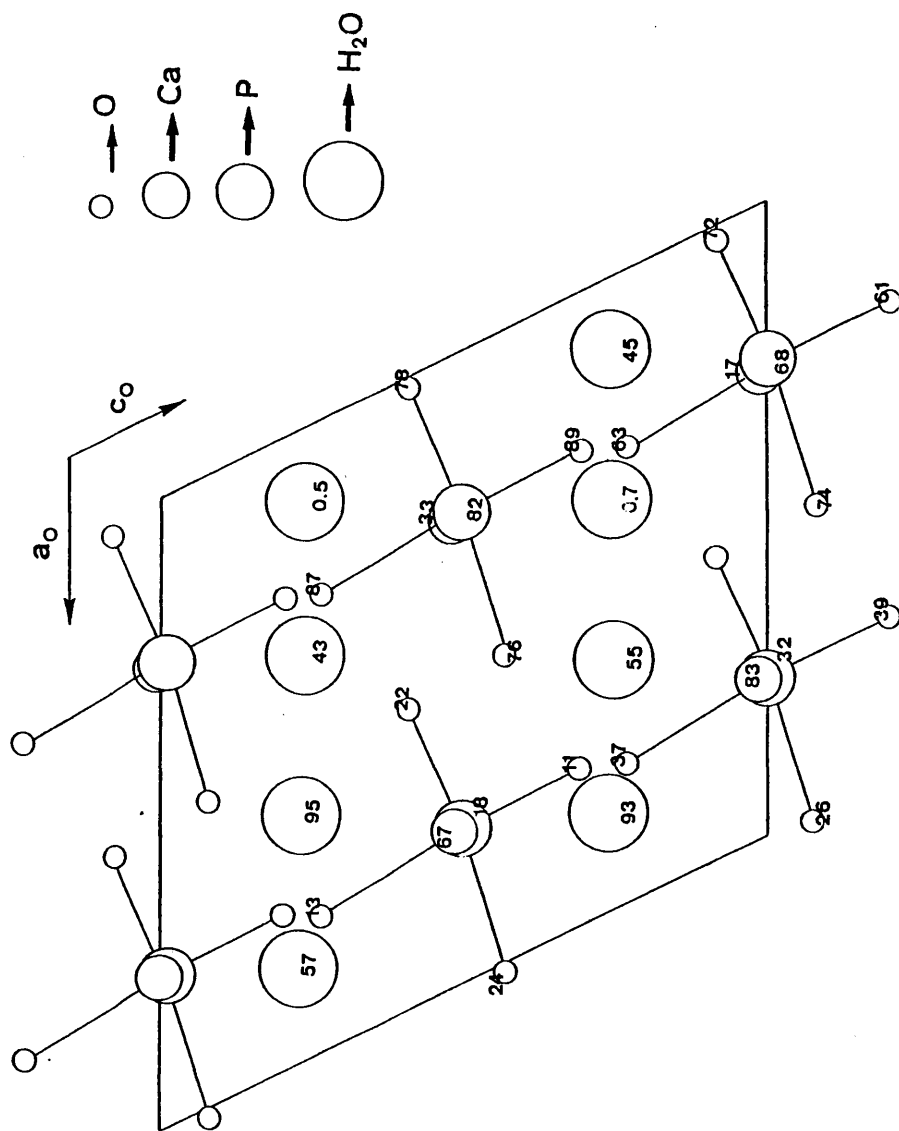


Figura 3.7. ESTRUCTURA DE LA BRUSHITA PROYECTADA SOBRE (010).

Tabla 3.7. Parámetros reticulares del DCPA.

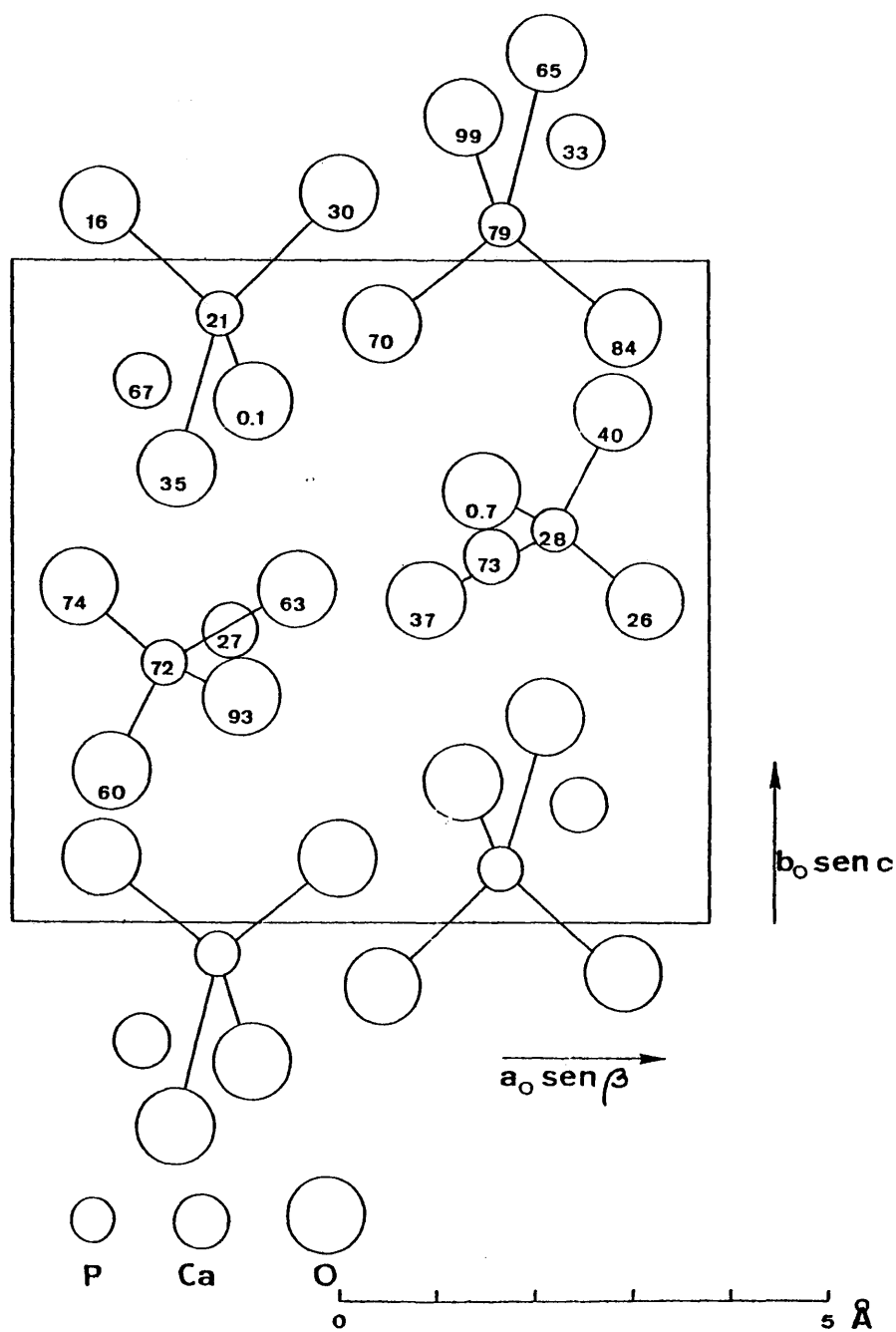
$a_o = 6,90 \text{ \AA}$	$b_o = 6,65 \text{ \AA}$	$c_o = 7,00 \text{ \AA}$
$\alpha = 96^\circ 21'$	$\beta = 103^\circ 54'$	$\gamma = 88^\circ 44'$

Tabla 3.8. Posiciones atómicas en el DCPA.

Atomos	X	Y	Z
Ca (1)	0,2940	0,4343	0,2717
Ca (2)	0,1751	0,8359	0,6664
P (1)	0,2079	0,3793	0,7198
P (2)	0,2965	0,9445	0,2096
O (1)	0,322	0,337	0,935
O (2)	0,347	0,485	0,627
O (3)	0,136	0,183	0,596
O (4)	0,038	0,523	0,745
O (5)	0,331	0,832	0,015
O (6)	0,460	0,104	0,304
O (7)	0,096	0,066	0,164
O (8)	0,286	0,788	0,349

(Wychoff, 1965)

Figura 3.8. ESTRUCTURA DE LA MONETITA PROYECTADA SOBRE (001) (Wychoff 1965).



NOTA - Todas las estructuras citadas, recopiladas por Wychoff (1965), han sido resueltas por:

$\text{CaHPO}_4$  : MacLennan y Beevers, 1955; Jones y Cruickshank, 1961.

$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : Halla, 1931; Hill y Hendricks, 1936; Beevers y Raistrick, 1954; Beevers, 1958; Jones y Smith, 1962.

$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  : Brown, 1962.

$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$  : Andresen, 1927; Roseberry, Hastings y Morse, 1931; Hendricks, Jefferson y Mosley, 1932; McConnell, 1938; Thewlis, Glock y - Murray, 1939; Muller, 1947; Wallaeys, 1952; Trautz, 1955; Posner, Perloff y Diorio, 1958; Collin, 1959.

### 3.2. TRANSFORMACIONES Y EQUILIBRIOS DE FASE DURANTE LA CRISTALIZACION DEL FOSFATO CALCICO.

Aunque se han realizado numerosos estudios experimentales sobre la precipitación del fosfato cálcico en condiciones similares a las fisiológicas, en solución a baja temperatura ( $<37^{\circ}\text{C}$ ) y presión atmosférica, hay muchos aspectos del proceso que permanecen aún sin aclarar. Ello se debe principalmente a que en dichas condiciones suelen formarse numerosas fases metaestables y apatitos no estequiométricos con respecto a la fórmula ideal  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , siendo por lo general deficientes en calcio. Su determinación resulta a menudo difícil, tanto por el pequeño tamaño y la escasa cristalinidad de estos compuestos, como por el hecho de que los más pequeños errores analíticos pueden imposibilitar totalmente la diferenciación entre una fase y otra (Roy et al. 1978).

Por ello, la mayoría de los trabajos realizados en este sentido intentan establecer unas bases teóricas que complementen los resultados obtenidos experimentalmente (Brown, 1973). En general se eligen sistemas sencillos, con no más de tres componentes, y, considerando conceptos tales como balance de masa, electroneutralidad, disociación protónica, constantes de asociación par-ion calcio fosfato, fuerza iónica, etc, se determinan las condiciones de estabilidad de compuestos ideales que permiten comprender mejor el comportamiento de las fases menos puras o no estequiométricas. En la figura 3.9 se reproducen algunos diagramas de solubilidad realizados para cinco fases de fosfato calcico que son, por orden de solubilidad creciente, HAP (hidroxiapatito), -TCP (fosfato tricálcico  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  whitlockita), OCP (fosfato octacálcico), DCPA (fosfato dicálcico anhidro, Monetita) y DCPD (fosfato dicálcico dihidrato, Brushita).

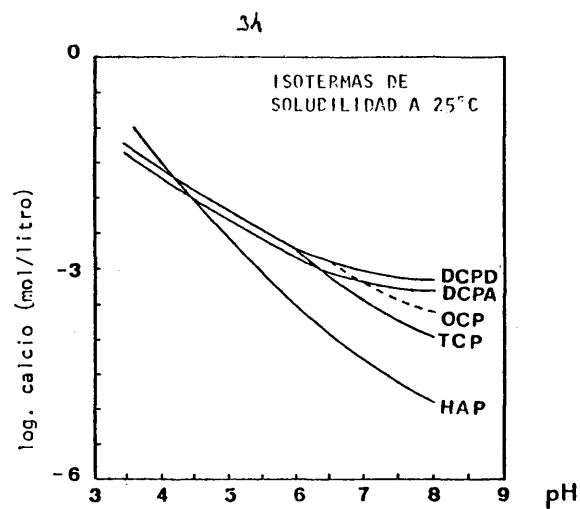


Figura 3.9.a. ISOTERMAS DE SOLUBILIDAD PARA DIVERSOS FOSFATOS DE CALCIO EN EL SISTEMA TERNARIO  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , a 25°C. SE REPRESENTA EL pCa EN FUNCION DEL pH. (Brown, 1973).

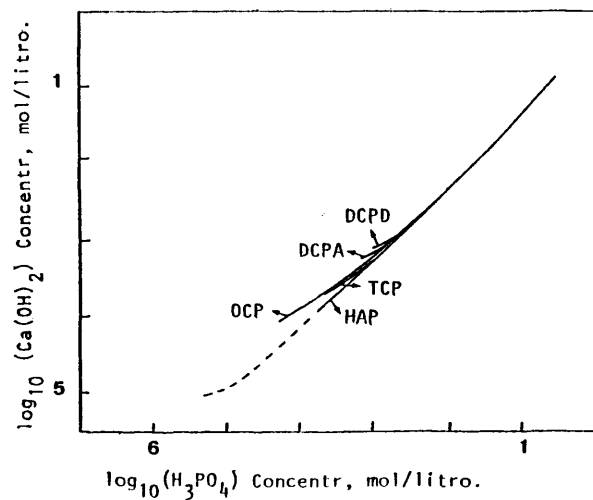


Figura 3.9.b. DIAGRAMAS DE FASE PARA EL SISTEMA TERNARIO  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , A 25°C, MOSTRANDO LAS ISOTERMAS PARA DIVERSOS FOSFATOS DE CALCIO (Brown, 1973).

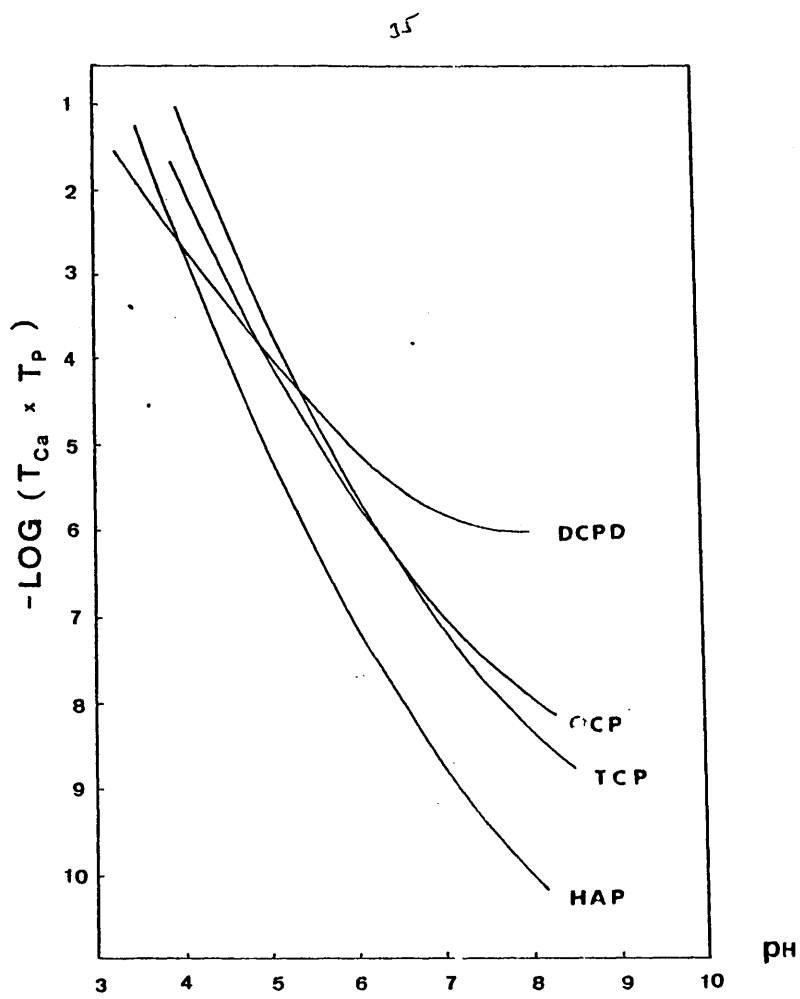


Figura 3.9.c. LOGARITMO DEL PRODUCTO DE LAS CONCENTRACIONES DE CALCIO Y FOSFATO EN FUNCION DEL pH, EN SOLUCIONES A 37°C, SATURADAS CON RESPECTO A CADA FASE EN EL SISTEMA TERNARIO  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - (\text{H}_3\text{PO}_4) - \text{H}_2\text{O}$ . (Nancollas, 1962).



Sin embargo, aunque en este tipo de diagramas se indiquen las regiones de estabilidad termodinámica para los diferentes compuestos, éstas no coinciden con los resultados obtenidos experimentalmente. Así, el HAP, que, según los diagramas de solubilidad debería ser la fase más estable, no suele formarse directamente en estas condiciones, sino que va precedido por otras fases no estequiométricas y por lo general altamente desordenadas, que posteriormente cristalizan según un mecanismo complicado y poco conocido. En el intervalo de pH 5 a 5,6, y por lo general en los pH más ácidos, predomina el crecimiento del DCPD frente a todas las demás fases, que son termodinámicamente más estables. Finalmente, la formación del TCP no ha sido nunca demostrada convincentemente durante la precipitación del fosfato cálcico a temperatura ambiente. La mayoría de los investigadores (Iancollas, 1982, Eanes, 1980...) atribuyen estos resultados a la intervención, durante el curso de la reacción, no sólo de factores de equilibrio termodinámico sino de muchos otros cinéticos a los que conceden una mayor importancia.

### 3.2.1. MECANISMOS DE TRANSFORMACION PROPUESTOS.

Eanes (1980) define al primer sólido separado en las reacciones de precipitación espontánea como un precipitado "aparentemente amorfo", ACP, constituido por formas esféricas, de 200 a 2000 Å de diámetro, agrupadas por lo general en racimos o cadenas irregulares cuya fórmula  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{1,87}(\text{HPO}_4)_{0,2}$  es intermedia entre OCP y TCP. Aunque no excluye la posibilidad de que el ACP sea una variedad criptocristalina de otros fosfatos de calcio mejor conocidos, se inclina más a considerarlo como una entidad estructuralmente distinta, sin análogo cristalino.

Este compuesto en contacto con el medio acuoso se

transforma en fases más cristalinas. Mediante la siguiente ecuación empírica expresa la cinética de esta transición:

$$dC/dt = k_1 + k_2 C \quad [3.1]$$

donde  $C$  es la fracción de material cristalino formado en el tiempo  $t$ , y  $k_1$  y  $k_2$  son constantes de velocidad. Experimentalmente demuestra que  $k_2 \gg k_1$  lo cual indica que el proceso de conversión está controlado por el producto resultante de la reacción y no por el precursor amorfo, aunque existe una estrecha relación espacial entre el ACP y la fase cristalina que emerge, es decir, las partículas amorfas proporcionan los lugares iniciales para la nucleación de los nuevos cristales, que al final del proceso las envuelven completa y uniformemente. Sin embargo, los nuevos cristales no llenan apreciablemente el espacio ocupado por las partículas amorfas, con lo que desecha la posibilidad de un proceso "in situ" de conversión en estado sólido y propone un mecanismo de disolución total o parcial del ACP y subsiguiente reprecipitación cristalina, en la que juega un importante papel la movilidad de los iones  $Ca^{2+}$  y  $PO_4^{3-}$  en la solución. Este mecanismo daría como resultado formaciones cristalinas huecas.

En la figura 3.10 reproducimos un esquema de la transformación dado por Eanes en 1973, basado en observaciones realizadas con microscopía electrónica de transmisión. En primer lugar precipita el ACP con una estructura tipo gel muy solvatada (fig. 3.10. A). Después la transformación puede tener lugar por dos caminos:

a) El gel inicial se va deshidratando paulatinamente (fig. 3.10.B) hasta alcanzar una morfología esferoidal (fig. 3.10.C). La superficie de dichas esferas actúa como substrato para la nucleación de la fase cristalina (fig. 3.10.D)

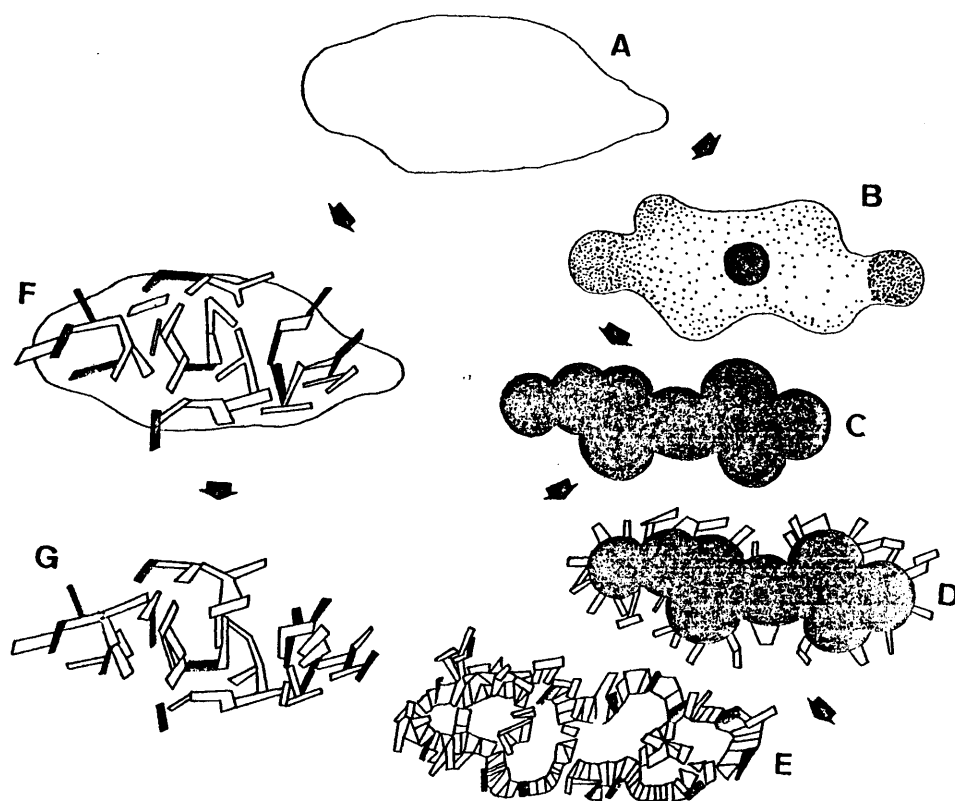


Figura 3.10. ESQUEMA DE LA FORMACION DEL ACP Y SU TRANSFORMACION EN APATITO.  
(Eanes 1973).

y determina la morfología final del agregado cristalino, (fig. 3.10.E).

b) La disolución del gel de ACP inicial no es total y en su interior se forma la fase cristalina a partir de la gran fracción de solución madre atrapada dentro de él (fig. 3.10.F). El resultado final es un agregado plano y muy suelto de cristales (fig. 3.10.G).

Por último, la fase cristalina final obtenida por Eanes en 1980, a pH inferior a 9,25, es semejante al OCP, mientras que por encima de este valor obtiene HAP.

Füredi-Milhofer et al. (1973) determinan la influencia del pH y la sobresaturación sobre la morfología y composición de las diferentes fases de fosfato cálcico, que obtienen en soluciones electrolíticas, en función del tiempo. Realizan el diagrama de precipitación para el sistema cloruro cálcico-fosfato sódico-cloruro sódico (fig. 3.11) en el que diferencian las regiones de concentración en las que predominan compuestos de composición comparable y los valores del pH a las 24 horas de iniciar los experimentos. La interpretación de sus resultados les lleva a diferenciar dos mecanismos de precipitación distintos (fig. 3.12): cuando la sobresaturación es baja (Area I, fig. 3.11) obtienen esferulitos relativamente grandes ( $\phi=10$  a  $100 \mu$ ) de OCP o de OCP débilmente hidrolizado, en los que se reconoce una matriz extraña que no identifican y que actúa como sustrato para la nucleación heterogénea del OCP. Este compuesto posteriormente puede transformarse por hidrólisis, Ostwald ripening etc. en hidroxipatito no estequiométrico. A medida que aumentan la sobresaturación (Area II, fig. 3.11) obtienen, por nucleación homogénea y heterogénea, aglomerados microcristalinos o criptocristalinos asimilables al precursor "amorfo", ACP, citado por Eanes (1980). Este material sufre una serie de reorganizaciones internas y externas (deshidratación, ordenación cristalina, etc) que

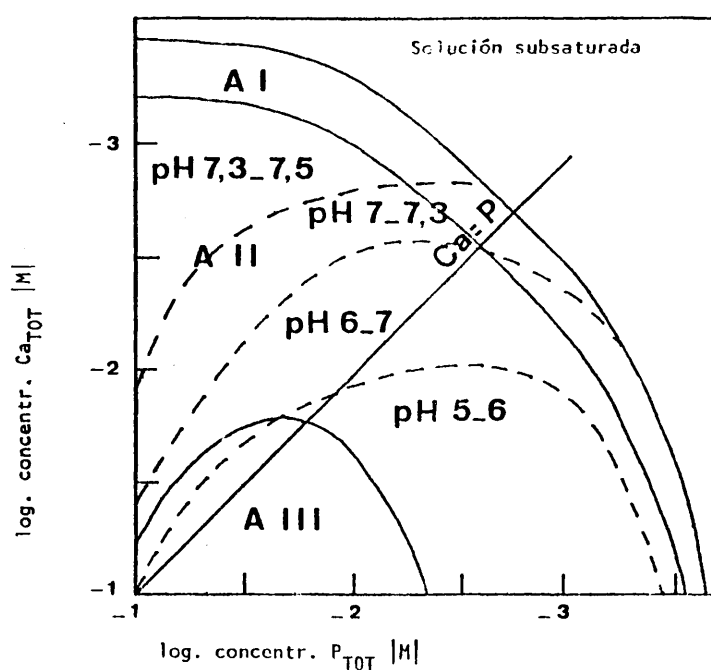


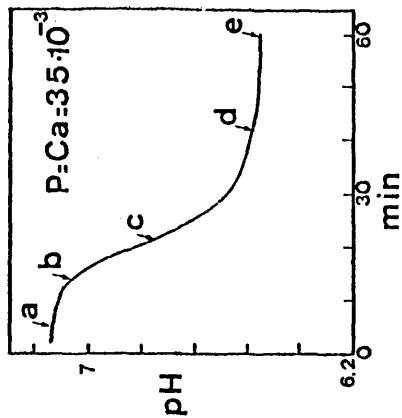
Figura 3.11. Diagrama de precipitación del sistema fosfato sódico (preajustado a pH 7,4) -cloruro cálcico- cloruro sódico (0,15M), a 37°C. Las líneas de trazo continuo indican los límites de precipitación y las posiciones aproximadas de los límites entre regiones de concentración dentro de las que pueden precipitar compuestos de composición y estructura comparables. Las líneas de trazo discontinuo marcan las regiones de pH "final" constante.

Area I - Esferulitos relativamente grandes de OCP cristalino o débilmente hidrolizado que nuclea sobre una matriz extraña.

Area II - Aglomerados microcristalinos de apatitos deficientes en calcio (DA).

Area III - Mezclas DA-DCPD.

(Furedi-Milhofer et al. 1973).



Variaciones del pH en función del tiempo, a 37°C, durante la precipitación del fosfato cálcico a partir de una solución 0,15M de cloruro sódico. a-e: intervalos de tiempo en los que se tomaron muestras para observar bajo microscopia electrónica:

- a-Amorfo precursor.
- b-Amorfo precursor.
- c-Precipitación secundaria
- d-DA(OCP)
- e-DA(HA)

(Las concentraciones iniciales de los reactivos se indican en la figura 3.11).

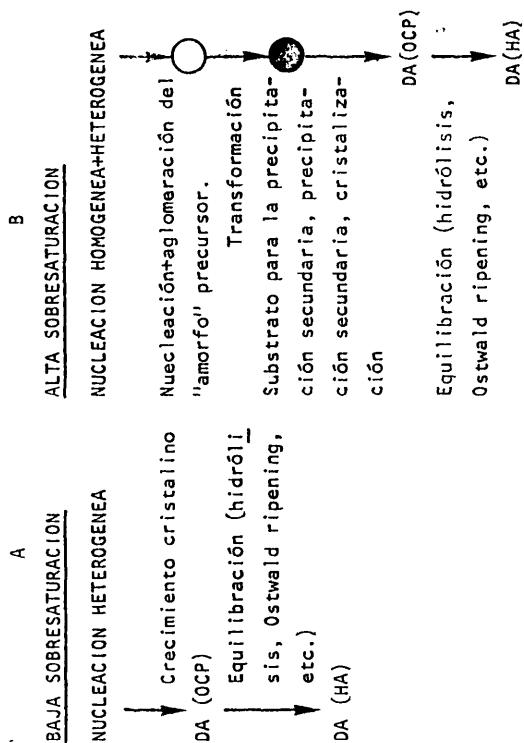


Figura 3.12. A.B. Representación esquemática de los fenómenos que se suceden durante la precipitación de fosfatos de calcio a partir de soluciones electrolíticas. Muchos estados de la formación y transformación de los precipitados que se indican en la columna B se corresponden con los de la curva pH - tiempo. (DA-apatitos deficientes en calcio, HA - hidroxiapatito). (Furedi-Milhofer et al., 1973).

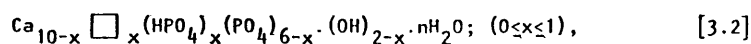
pueden hacer de él un buen sustrato para la nucleación de la fase cristalina, OCP, el cual, según sean las condiciones del medio, puede evolucionar de igual manera que cuando se forma a bajas sobresaturaciones. Finalmente, si la concentración es alta (Area III, fig. 3.11) identifican mezclas de brushita y apatitos deficientes en calcio (DA:Ca/P = 1/4).

Las secuencias descritas se producen a la vez que desciende el pH inicial. Cuando este proceso tiene lugar en medios gelatinosos se reduce la aglomeración y el tamaño de las partículas que suelen formarse aisladas y con un diámetro no superior a 40 Å.

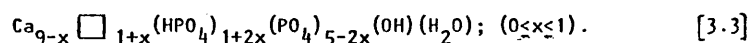
Corbridge (1980) define al ACP como un compuesto - de fórmula  $\text{Ca}_9 \square (\text{PO}_4)_6 \square_2$  que en presencia de agua evoluciona rápidamente a favor de una hidrólisis interna que provoca por un lado la formación de iones divalentes  $\text{HPO}_4^{2-}$  y de  $\text{OH}^-$ , con lo que se preserva la neutralidad eléctrica del compuesto, a la vez que se asiste a una cristalización del mismo. Montel (1971) atribuye este fenómeno a la incorporación de los  $\text{OH}^-$  en el curso de la hidrólisis.

Como ya se dijo en el capítulo anterior, Montel (1971) contrasta dos de las hipótesis explicativas de este proceso:

Por un lado Berry (1968) y Winaud (1961) conciben dos series continuas de soluciones sólidas, una entre el fosfato tricálcico y - el hidroxiapatito, caracterizado por una relación Ca/P = 1,66, de fórmula general:

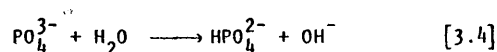


y otra segunda solución sólida entre tricálcico y octacálcico, de  $\text{Ca/P} = 1,33$ , expresada como:

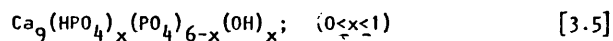


En ambas series, el fosfato tricálcico se comporta como un compuesto definido - con una constitución fija  $x=1$  en ec. 3.2. o  $x=0$  en ec. 3.3.

Por otra parte, Montel (1971) considera que la hidrólisis interna producida al dejar secar una muestra de ACP se puede expresar con la ecuación:



de esta forma se pueden obtener, durante el proceso, infinidad de constituciones para el fosfato tricálcico, sin variar su relación  $\text{Ca/P}$  inicial. Cuando dicha relación  $\text{Ca/P}$  es  $3/2$  no existen iones  $\text{HPO}_4^{2-}$  ni  $\text{OH}^-$  en el precipitado inicial y el grado de hidrólisis es máximo (Heughebaert y Montel, 1973):

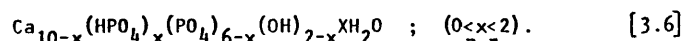


mientras que si la relación  $\text{Ca/P}$  inicial es diferente de  $3/2$  la hidrólisis se ve limitada por la presencia de  $\text{OH}^-$  en el caso de que  $\text{Ca/P}$  sea superior a  $3/2$  ó de  $\text{HPO}_4^{2-}$  si  $\text{Ca/P}$  es inferior a este valor.

Basándose en estas consideraciones, Heughebaert (Montel, 1971) estudia la posibilidad de una serie continua de soluciones sólidas entre el fosfato octacálcico y el hidroxiapatito con infinidad de constitu-



ciones para cada valor inicial de Ca/P. Santos (1979) expresa esta serie como:



Posner et al. (1979) estudian la transformación del ACP sintético en HAP, analizando por diversos métodos las especies que se forman en distintas etapas de la transformación. Basándose en la información que obtienen al calcular la función de distribución radial (RDF) del patrón de difracción de ACP y HAP, sugieren que en el ACP no existe orden en dominios mayores de 9,5 Å y que, por lo tanto, una partícula de ACP estaría integrada por unidades estructurales de 9,5 Å de tamaño máximo, muy similares a la celdilla unidad del HAP estequiométrico (fig. 3.13), con un 15 o 20% de agua molecular localizada entre los intersticios de dichas unidades.

Montel et al. (1981) basándose en este modelo de estructura, interpretan el fenómeno de conversión amorfo-cristalino como una reorganización "in situ" del estado iónico del sólido; esto en el caso de que el ACP se deje secar y que por lo tanto la relación Ca/P se mantenga constante. Y como un proceso de disolución-reprecipitación en el caso de que el ACP se mantenga en ambiente húmedo, variando entonces la relación Ca/P.

Young et al. (1982), basándose por un lado en la casi coincidencia de las posiciones atómicas de la capa apatítica del OCP con las del HAP, y por otra parte en el carácter claramente hidrófilo de la capa hidratada del OCP, que puede ofrecer una superficie de baja energía frente a la fase acuosa, sugieren que, aproximadamente, media celdilla unidad de OCP (1/2x, y, z) podría actuar como capa de transición entre la fase acuosa y el OCP o HAP en formación, favoreciéndose de este modo la epitaxia y las mezclas interlamina

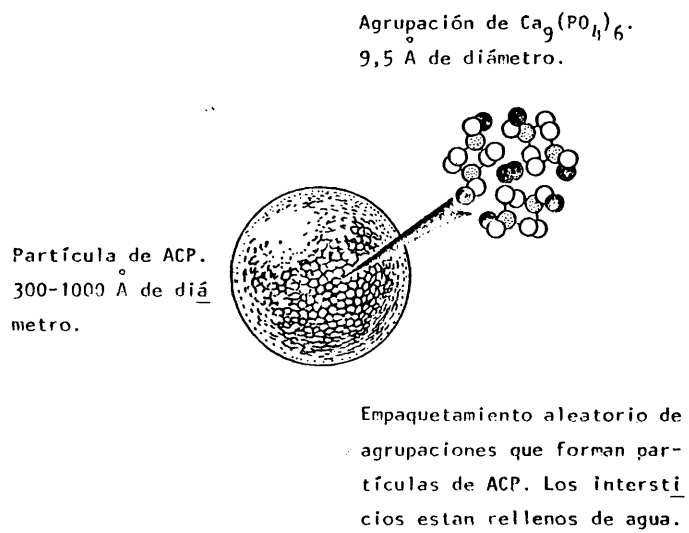


Figura 3.13. MODELO DE AGRUPACION PARA EL ACP. DEDUCIDA A PARTIR DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL (RDF) DEL PATRON DE DIFRACCION DE HAP Y ACP (Posner et al. 1979).

res de estos dos compuestos.

Así, consideran dos posibles mecanismos de transformación OCP-HAP, teniendo en cuenta además la influencia de una serie de factores, como hidrólisis, deshidratación, etc, que podrían provocar la formación de otros compuestos intermedios.

Uno de los mecanismos propuestos sería la formación de HAP "in situ" por hidrólisis de OCP precursor, de manera que una lámina de celdillas unidad de OCP, daría lugar a dos capas de celdillas unidad de HAP (fig. 3.14).

Como este proceso supone la traslación de iones individuales, no sólo sería irreversible sino que también permitiría la incorporación de impurezas y la formación de imperfecciones en la red apatítica.

El segundo mecanismo, de "transformación capa a capa", consistiría en la formación de una lámina de celdillas unidad de OCP que se hidroliza para dar dos capas de celdillas unidad de HAP, seguido por la formación de otra nueva capa de OCP etc. La velocidad a que tienen lugar estos dos procesos, precipitación e hidrólisis, puede ser un parámetro muy importante, ya que si la velocidad de precipitación del OCP es mucho más rápida que su hidrólisis, el resultado final puede ser OCP casi puro, o a la inversa, siempre que no se llegue a impedir la precipitación del OCP, podría resultar HAP relativamente puro.

Estas diferencias de velocidad entre los dos procesos podrían justificar la no estequiometría de estos compuestos y la maduración de ciertos precipitados amorfos o pobremente cristalizados, como el OCP cripto-cristalino, mezclas HAP- $\text{CaHPO}_4$ , ACP, etc.

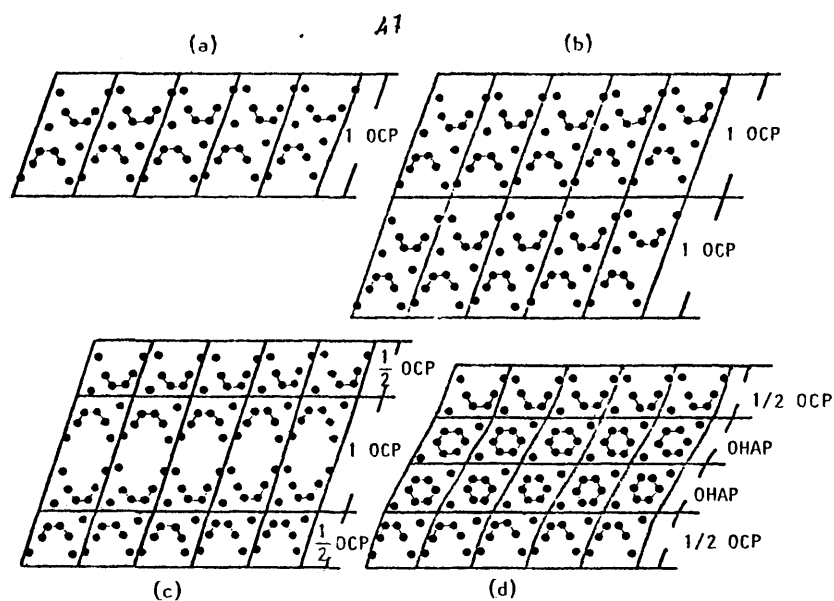


Figura 3.14. Mecanismo de formación del "sesquiapatito", sugerido como prototipo para todos los apatitos no estequiométricos en general.

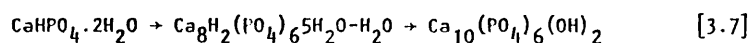
a) láminas sencilla de celdas unidad de OCP. b) lámina doble de celdas unidad de OCP. c) igual que b pero visualizando una lámina sencilla de celdas unidad de OCP limitada por dos medias láminas de celdas unidad de OCP. d) lámina de sesquiapatito formada por hidrólisis de la lámina central de OCP que se muestra en c. Solo se representa la posición de los iones Ca. (Young y Brown, 1982).

Por último, indican que en ambos tipos de transformación se podría estabilizar la hidrólisis por la presencia de media celdilla - unidad de OCP sobre las caras (100) de la estructura (fig. 3.14), siendo entonces las capas interiores del OCP las únicas susceptibles de hidrolizarse.

Estos dos mecanismos propuestos tienen la ventaja (Nancollas, 1982) de que no sólo no definen ninguna entidad estructural nueva - para el ACP, como sugieren Posner y colaboradores, sino que permiten derivar racionalmente las propiedades del ACP a partir de sus relaciones estructurales con el OCP.

Francis et al. (1971), basándose en la ley de las etapas de Ostwald-Lussac, de acuerdo con la que las fases de mayor solubilidad se forman preferencialmente durante la precipitación secuencial, proponen al DCPD como precursor del HAP en lugar del ACP, OCP y otros apatitos defectuosos. Young y Brown (1982), sin embargo, aunque consideran que la brushita se hidroliza, como en el caso del OCP, sugieren un mecanismo diferente: mientras que éste se transforma topotácticamente, la brushita se disuelve primero y después precipita incorporando menos impurezas y defectos en la estructura resultante que cuando ésta se forma a partir del OCP.

Según Corbridge (1980) estos fosfatos ácidos de calcio, con un gran exceso de agua, se llegan a hidrolizar para producir hidroxiapatito, el cual representa el estado final del equilibrio. Además, durante el proceso puede producirse fosfato octacálcico como forma intermedia.



#### 4. TÉCNICA DE CRECIMIENTO DE CRISTALES EN GEL DE SILICE (T.C.C.G.)

En líneas generales, se considera a esta técnica - como una variante del crecimiento en solución, en la que el transporte de materia se realiza exclusivamente por difusión.

Esta peculiaridad hace que sea especialmente adecuada para la obtención, en condiciones ambientales, de monocristales de sustancias débilmente solubles. Dichas sustancias se consiguen habitualmente mediante un proceso de precipitación química, mezclando los reactivos adecuados para que se produzca su reacción de formación. Este método tiene el inconveniente de que la velocidad de reacción es tan alta que se aumenta drásticamente la sobresaturación, con lo que se produce la nucleación y el crecimiento de una multitud de diminutos cristales en forma de precipitado (García Ruiz y Amorós, 1978).

Una manera de controlar la velocidad de precipitación, y con ello el grado de nucleación, consistiría en controlar al mismo tiempo la velocidad de aporte de los reactivos. Existen varios dispositivos experimentales que permiten materializar esta idea, uno de los cuales consiste en interponer entre dichos reactivos una columna de gel, con un tamaño de poro adecuado, tal que permite exclusivamente el transporte por difusión; de esta forma el gradiente de concentraciones no está sometido a discontinuidades fuertes y, por tanto, la sobresaturación se alcanza muy lentamente (García Ruiz, 1980).

Además, la T.C.C.G. requiere un montaje experimental muy sencillo, que permite controlar fácilmente algunas de las variables que intervienen en el proceso, e incluso observar constantemente el desarrollo del mismo (García Ruiz, 1976). Por todo esto, resulta ser una de las técnicas más - idóneas en la simulación de aquellos procesos naturales geológicos o de genéti-

ca biomineral que tengan lugar bajo condiciones semejantes: aporte por difusión y presión y temperatura ambientales, como pueden ser la formación de cálculos renales donde el aporte de iones se realiza por difusión a través de los riñones (Lopez Valero, 1979), o la formación de conchas y caparazones de seres vivos (García Ruiz, 1980).

Por otra parte, esta técnica presenta una serie de problemas que García Ruiz y Amorós (1978) abordan, desde el punto de vista metodológico, considerándola como un sistema de caja negra en el que se conocen las variables de entrada y la información de salida, relacionadas por un subsistema desconocido: el gel.

Las variables de entrada conocidas o condiciones del experimento son:

- a) Concentraciones iniciales de las soluciones reactivas,
- b) El pH del gel antes de su gelificación.
- c) Longitud y área de la columna de difusión.
- d) Densidad del gel antes de su gelificación.

La información de salida o resultados del experimento se reducen a:

- a') Posición de la zona de reacción.
- b') Tiempo de aparición del primer precipitado.
- c') Tamaño, morfología y cristalinidad de los precipitados.
- d') Densidad de nucleación.

Sin embargo permanece desconocido el funcionamiento interior del sistema; así, por ejemplo, en el caso del gel de sílice, al que

nos vamos a referir de ahora en adelante, no se le conoce bien su estructura, - ni como varía esta alrededor de un cristal en formación, ni tampoco se sabe como influye su composición química en el proceso de crecimiento. El pH del gel - varía con su edad y se modifica con el paso de los reactivos a través de él; - asimismo se desconocen las concentraciones de los reactivos en la zona de reacción y su relación con las iniciales.

En consecuencia, el problema más apremiante que en la actualidad tiene planteada esta técnica es el conocimiento y control de las condiciones fisico-químicas locales en las que el cristal nuclea y crece; para ello resulta imprescindible conocer el mecanismo de transporte de soluto a través del gel (García Ruiz, 1980). Así, la mayoría de los intentos encaminados a explicar este fenómeno se basan en las leyes de Fick de la difusión, introduciendo en ellas las variables características del gel.

En los siguientes apartados se exponen algunos de los modelos explicativos del funcionamiento de esta técnica, elaborados desde este punto de vista y contrastados con datos experimentales.

#### 4.1. ESTADO ACTUAL DE CONOCIMIENTOS

De los diferentes mecanismos que podrían generar el transporte a través del gel: difusión, convección y advección, el primero es el único que debe actuar en este caso, ya que las características propias del gel eliminan las otras dos posibilidades.

García Ruiz (1980) demuestra experimentalmente, mediante un procedimiento nefelométrico, que el único mecanismo de transporte im-



portante que tiene lugar en los geles es la difusión a favor de un gradiente de concentraciones. Además comprueba que el pH inicial del gel no provoca ningún cambio en el gradiente de concentración, salvo en los casos de pH muy básicos ( $>8$ ) donde la difusión queda enmascarada por la precipitación de sílice coloidal.

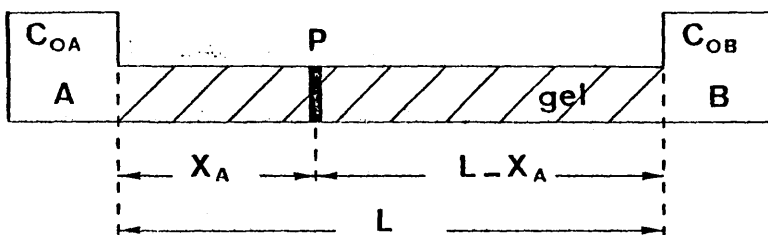
En sistemas monofásicos y homogéneos la difusión es libre y está regulada por las leyes de Fick. Como ya se ha expuesto anteriormente este proceso se asimila al que tiene lugar en el interior del gel. En este sentido García Ruiz (1980) elabora dos modelos matemáticos explicativos de la T.C.C.G., y los aplica a la variante del tubo en U.

Dicha variante consiste en una columna horizontal de gel, de longitud  $L$ , en los extremos de la que se colocan las soluciones reactivas A y B. Estas dos soluciones difundirán dentro del gel, en sentidos opuestos, y en un momento  $t$  se producirá un precipitado AB, en un punto P, a una distancia  $X_A$  de la interfase gel-solución A y a una distancia  $L-X_A$  de la interfase gel-solución B (fig. 4.1.).

En el primer modelo considera que la formación del primer precipitado, debe ocurrir cuando el producto de las concentraciones  $C_A$ ,  $C_B$ , de los reactivos que difunden, alcanzan un "valor crítico", equiparable al producto de solubilidad del compuesto a que dan lugar. Este modelo lo rechaza tras la contrastación con datos experimentales.

Para elaborar el segundo modelo supone, además de la condición impuesta en el primero, que la relación de concentraciones de los dos reactivos en el momento de la precipitación debe ser igual a la unidad. Desarrollando este segundo modelo deduce las condiciones de formación del primer precipitado: (fig. 4.1):

Figura 4.1. CRECIMIENTO DE CRISTALES EN GELES. VARIANTE DEL TUBO EN U  
(García-Ruiz 1980).



Condiciones de formación del primer precipitado.

$$C_A \cdot C_B = C^* \approx Ks_{AB}$$

$$C_A = C_B$$

Posición del primer precipitado.

$$\left. \begin{array}{l} D_A = D_B \\ C_{OA} = C_{OB} \end{array} \right\} P = L/2$$

$$\left. \begin{array}{l} D_A = D_B \\ C_{OA} < C_{OB} \end{array} \right\} P \rightarrow C_{OA}$$

$$\left. \begin{array}{l} D_A \neq D_B \\ C_{OA} \neq C_{OB} \end{array} \right\} P = f(D_A/D_B)$$

#### 4.1.1. POSICION DEL PRIMER PRECIPITADO

Si los coeficientes de difusión de los reactivos  $D_A$  y  $D_B$  son iguales y sus concentraciones iniciales  $C_{oA}$  y  $C_{oB}$  también lo son, el lugar de formación del primer precipitado se sitúa exactamente en la mitad de la columna de difusión  $L/2$  (fig. 4.1).

Si se cumple que  $D_A = D_B$  pero  $C_{oA} \neq C_{oB}$ , el punto de precipitación se desplaza hacia el reactivo de menor concentración, tanto más cuanto mayor es la diferencia de concentraciones iniciales y también cuanto mayor es el valor  $K_s$  de la substancia precipitante. (fig. 4.1).

Si los coeficientes de difusión son distintos, la posición del primer precipitado se ve afectada por la relación entre ambos coeficientes, aunque se comprueba teóricamente que una relación  $D_A/D_B = 5$  no influye cualitativamente en la desviación del punto de precipitación de la posición determinada para  $D_A = D_B$  y  $C_{oA} \neq C_{oB}$ , (fig. 4.1).

Al contrastar estos datos teóricos con los obtenidos experimentalmente observa las mismas pautas de funcionamiento, aunque el acuerdo entre ambos no es cuantitativo. Este desacuerdo lo explica analizando las posibles diferencias existentes entre las condiciones de su modelo y las correspondientes al experimento. Por ejemplo, los coeficientes de difusión, que en su modelo considera constantes, son en realidad una función no lineal de la concentración, y esta varía con la posición y el tiempo. Además, prevé efectos de adsorción del gel sobre los iones que se difunden, que tampoco están recogidos en su modelo.

## 4.1.2. TIEMPO DE FORMACION DEL PRIMER PRECIPITADO

Como ya se dijo anteriormente, una de las condiciones impuestas para conseguir la precipitación era que el producto de las concentraciones de los reactivos alcanzara un valor crítico  $C^*$ , que es ligeramente superior al valor del producto de solubilidad real  $K_{sAB}$  de la sustancia que precipita. Por tanto será necesario alcanzar en la zona de reacción una sobresaturación tal que:

$$\theta^* = \frac{C^*}{K_{sAB}} > 1 \quad [4.1]$$

En el caso del gel, dicha sobresaturación se consigue por la adición de los reactivos a la zona de reacción. Una vez que se obtiene el de  $K_{sAB}$  y hasta que se alcanza la concentración crítica  $C^*$ , transcurre un cierto intervalo de tiempo que, como veremos a continuación, determina en gran parte las características del sistema que nuclea. Es decir, el tipo de nucleación depende de lo que podríamos llamar velocidad de sobresaturación:

$$R_\theta = \frac{\delta\theta}{\delta t} \quad [4.2]$$

Calculando matemáticamente la variación del producto de concentraciones  $C_{AB}$  en función del tiempo, para todos aquellos puntos de la columna de gel en los que  $C_A$  y  $C_B$  sean iguales, obtiene en todos los casos - que  $C_{AB}$  es una función exponencial decreciente del tiempo. En la figura 4.2 se aprecia claramente el significado físico de esta función.

Así, mientras menor sea el producto de solubilidad de la sustancia que precipita mayor será la velocidad de sobresaturación

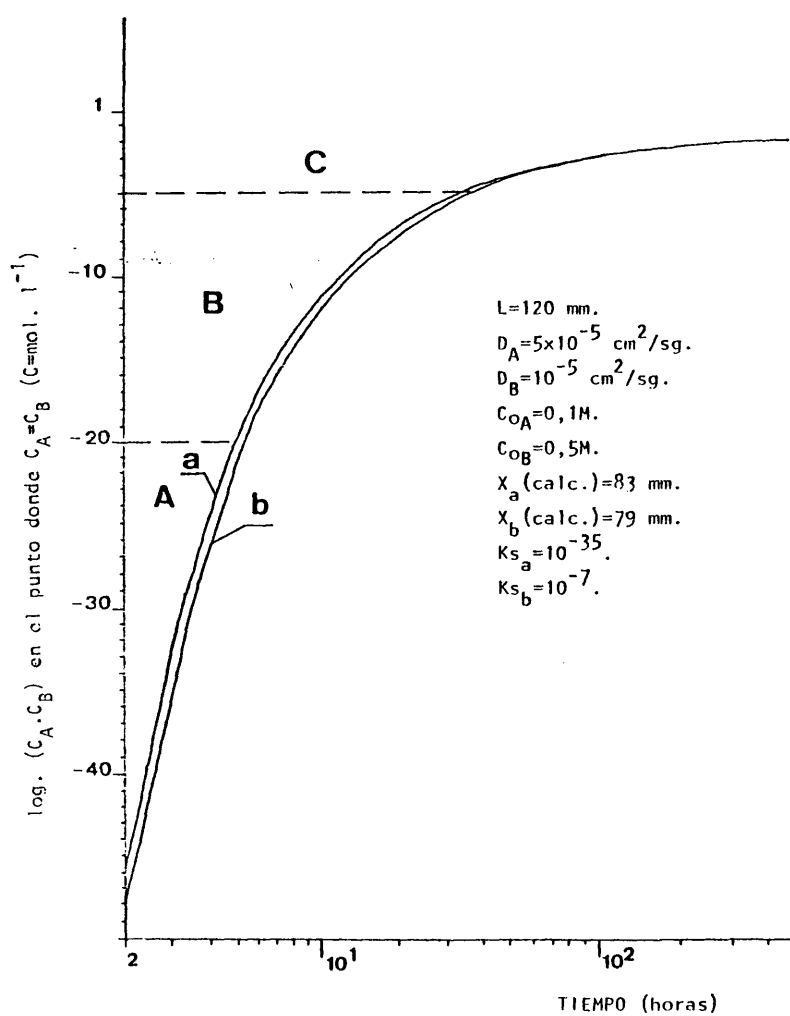


Figura 4.2. Velocidad de sobresaturación en el punto donde se produce el primer precipitado. (Resolución numérica de experimentos simulados según la segunda aproximación. García-Ruiz, 1980).

a la que se produzca el fenómeno. De esta forma, establece en las curvas tres - zonas diferentes A, B y C en cada una de las cuales la nucleación debe ser cualitativamente distinta:

La zona A corresponde a valores altos de  $R_0$ . La sustancia precipita dentro de la región de nucleación no clásica como un fenómeno de tipo avalancha. En consecuencia, se obtendrá un precipitado amorfo a los rayos X o de muy baja cristalinidad.

En la zona B, que coincide con un amortiguamiento de  $R_0$ , se obtendrán precipitados policristalinos, de tipo esferulítico.

Finalmente, la zona C corresponde a la región de nucleación clásica, de baja  $R_0$ , en la que la velocidad de aporte está ralentizada. Como consecuencia es de esperar la cristalización de buenos monocristales.

Anteriormente García Ruiz y Amorós (1978), basándose en datos experimentales, ya habían sospechado esta relación. Según estos autores puede realizarse una diferenciación de la calidad cristalina de los precipitados en función de su producto de solubilidad:

Para  $K_s > 10^{-8}$  se obtienen monocristales de apreciable tamaño y gran calidad óptica.

Para  $10^{-8} > K_s > 10^{-11}$  se obtienen precipitados de textura esferulítica.

Para  $K_s < 10^{-11}$  se obtienen precipitados de texturas amorfas.

#### 4.1.3. ANCHURA DEL PRIMER PRECIPITADO

La anchura de la banda de precipitación es mayor - para sustancias con un  $K_s$  alto, y llega a reducirse a un punto para sustancias de  $K_s$  muy pequeño ( $10^{-20}$ ). Estos resultados han sido confirmados experimentalmente.

## 5. DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS.

Todos los precipitados a los que se refiere este trabajo han sido obtenidos mediante la técnica de crecimiento en gel de sílice, en sus dos variantes de gel activo (monodifusión) e inerte (difusión encontrada) (García Ruiz, 1980).

A continuación se detallan los dispositivos experimentales empleados en cada caso, así como las diferentes técnicas auxiliares utilizadas, tanto para el control y seguimiento de cada proceso como en la identificación de las especies obtenidas.

### 5.1. GEL ACTIVO (G.A.).

Esta es la variante más primitiva de crecimiento en geles. Consiste en añadirle a la mezcla gelificante uno de los reactivos que van a intervenir en la formación de los precipitados. La nueva mezcla así obtenida se introduce en un tubo de ensayo antes de que gelifique y, una vez formado el gel, se vierte encima la otra solución reactivo que difundirá a través de él.

El gel de sílice se prepara a partir de una solución estandar de silicato sódico  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de pH=11,5 y densidad  $1.05717 \text{ gr/cm}^3$  (comprobada con un densímetro Sartorius). Esta solución se obtiene mezclando 50 gr de silicato sódico Merck (11=1,37 kg) con  $200 \text{ cm}^3$  de agua destilada.

La gelificación se consigue al acidificar dicha solución estandar. Para ello se pueden utilizar diferentes tipos de ácidos, de terminándose el pH inicial del gel por la relación de volúmenes existente entre



ambas soluciones. En nuestro caso, el gel fué acidificado con ácido fosfórico; la figura 5.1 muestra la variación media del pH inicial del gel al añadir x ml de  $H_3PO_4$  (1N) a 20 ml de la solución estandar de  $Na_2SiO_3$ . El pH se controló con un pH metro Metrotim Herissau E 520, con medida continua de pH, calibrado con tampones de la casa Beckimam, y el  $H_3PO_4$  utilizado fué de la casa Panreac grado reactivo de análisis.

Los tiempos de gelificación observados para cada pH inicial estan representados en la tabla 5.1.

El segundo reactivo utilizado fué cloruro cálcico  $CaCl_2$  Merck grado reactivo de análisis, con diferentes concentraciones.

Con el fin de tener una idea, al menos cualitativa, de como varía el pH dentro del gel a medida que tiene lugar el proceso, se prepararon una serie de experiencias en las que añadimos a las mezclas gelificantes dos gotas (por cada 8 ml de mezcla) de indicador universal líquido de pH (Merck con escala de colores en divisiones de 0,5).

Para obtener la gelificación empleamos tubos de ensayo con un diámetro interior de 15 ó 13 mm, trabajándose en cada caso con una columna de gel de 130 y 110 mm, respectivamente. Las experiencias del indicador se realizaron en tubos de 10 mm de diámetro interior y 80 mm de longitud.

Todas las series de experimentos fueron realizadas tanto a la temperatura ambiente del laboratorio como a temperatura constante de 25°C, empleando en este último caso un semillero equipado con termómetro de contacto, acoplado a un desconectador automático de carga que acciona la bombilla calefactora (fig. 5.2).

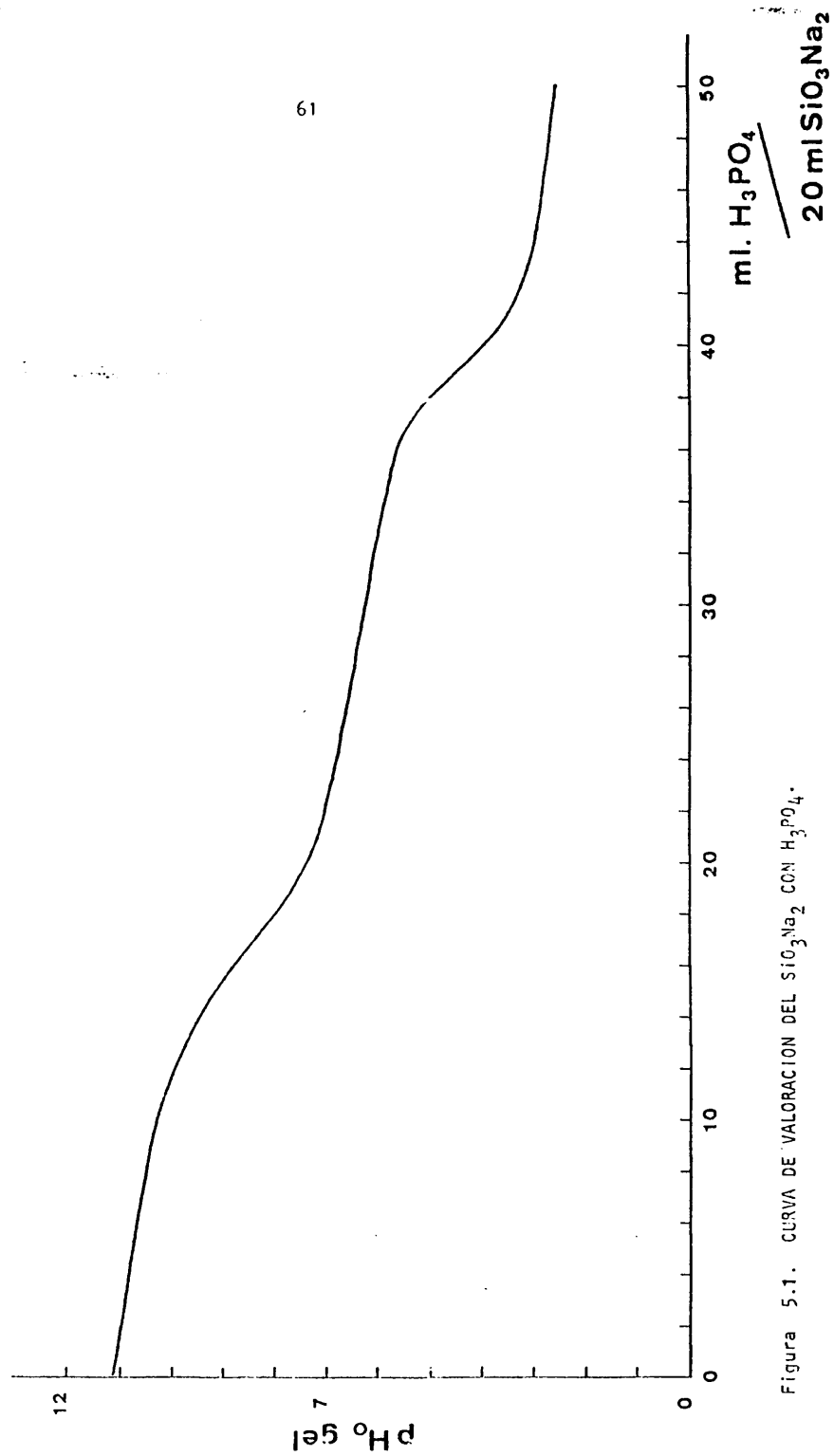


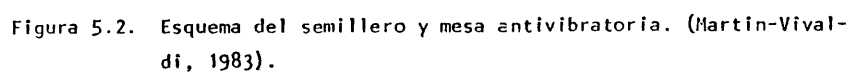
Figura 5.1. CURVA DE VALORACION DEL  $\text{SiO}_3\text{Na}_2$  CON  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .


Tabla 5.1. Tiempos de gelificación observados para cada  $\text{pH}_0$ , (G.A.)

$\text{pH}_0$	t (días)
3	-
3,5	6
4	2
4,5	1
5	<1
5,5	<1
6	<1
6,5	<1
7	<1
7,5	<1
8	<1
8,5	<1
9	<1
9,5	1
10	5

Tabla 5.2. Tiempos de gelificación observados para cada  $\text{pH}_0$ , (G.I.)

$\text{pH}_0$	t (horas)
4,7	4
6	5/12
7	2/15
8	<1/60



-  --Planchas de plomo.
1. Mesa antivibratoria
  2. Cámara termostatada.
  3. Bombillas calefactoras.
  4. Orificios regulables.
  5. Desconectador automático.
  6. Termómetro digital.
  7. Sonda termométrica.
  8. Termómetro de contacto.

## 5.2. GEL INERTE (G.I.).

En este caso, el gel actúa como soporte de cristalización y como medio que controla el flujo de difusión de los dos reactivos - que participan en la formación de los precipitados, sin intervenir para nada - en la consecución de los mismos.

El gel se preparó acidificando la solución estandar de silicato sódico, descrita en el subcapítulo 5.1, con ácido acético - (Merck, grado reactivo de análisis). La figura 5.3 muestra la variación del pH por adición de x ml de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1N) a 20 ml de solución estandar de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  - (Lopez Valero 1979).

Esta mezcla se deja gelificar (tabla 5.2) en un - cristalizador de vidrio especial o tubo en U, cuyas dimensiones y forma están representadas en la figura 5.4 (Lopez Valero 1979). Las soluciones reaccionantes,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $\text{CaCl}_2$ , con diferentes concentraciones, se introducen en las ramas verticales de los extremos del tubo; allí difundirán a través del gel, en sentidos contrarios, hasta que en cierto lugar y momento se produzca la precipitación.

Las demás condiciones, dispositivos y técnicas - aplicadas en la preparación de los experimentos con gel inerte, fueron las mismas descritas para el gel activo.

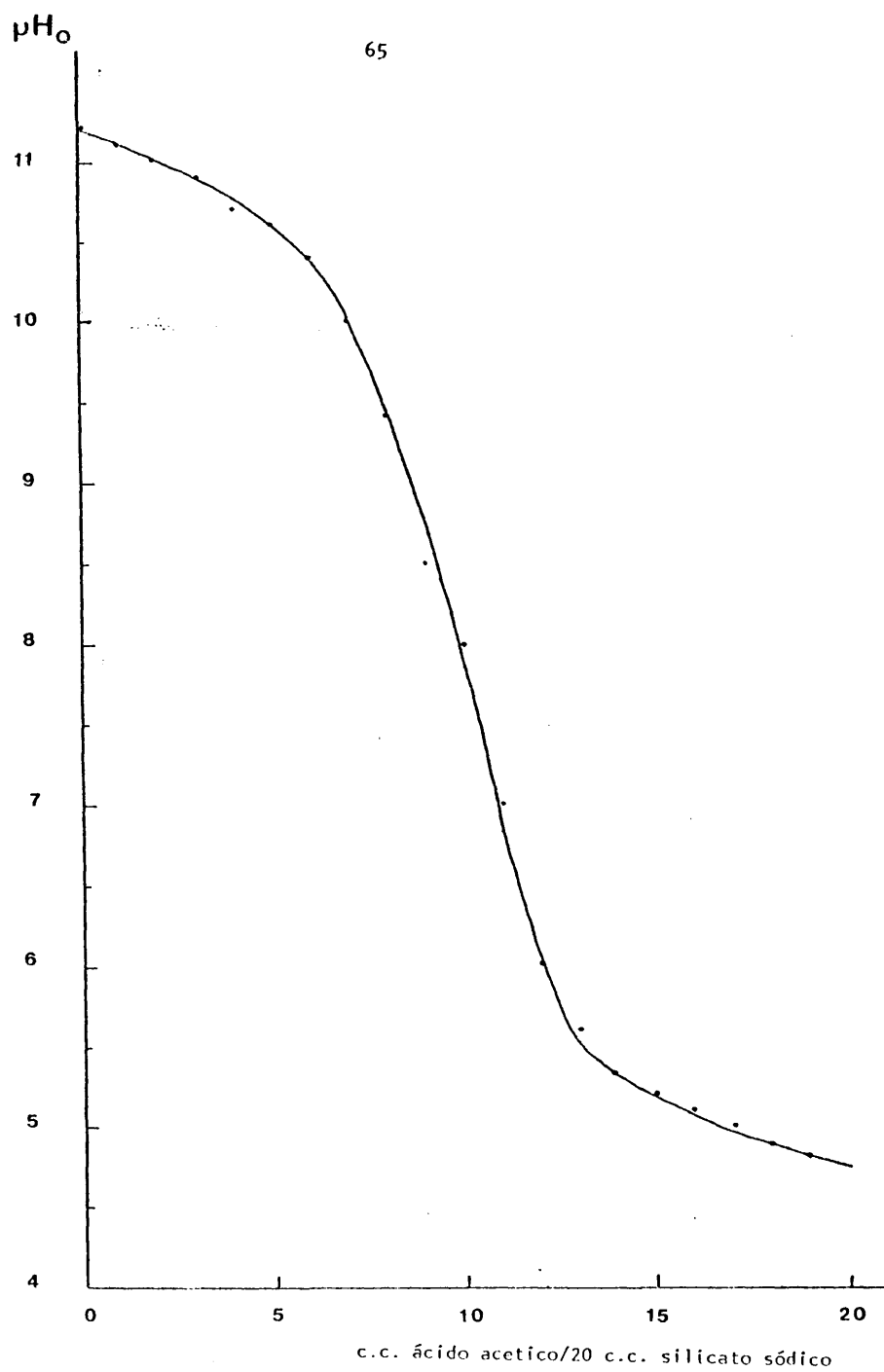


Figura 5.3. (Lopez Valero 1979).



### 5.3. EXTRACCION DE LOS CRISTALES.

En primer lugar se extrae la columna de gel, empujándola con una varilla del mismo diámetro que el tubo que la contiene y cuidando de no deformarla. En el caso de los tubos de ensayo fue necesario romper previamente la base del tubo para poder introducir la varilla.

Una vez extraído el gel, se separan de él, con ayuda de una cuchilla, aquellos precipitados que nos interesen y se limpian con  $\text{NaOH}$  (1N). Por regla general hay que repetir varias veces esta operación hasta lograr la disolución completa del gel. A continuación se limpian nuevamente con agua bidestilada y etanol.

### 5.4. TECNICAS AUXILIARES.

#### 5.4.1. MICROSCOPIA OPTICA.

La evolución sufrida por los precipitados en el interior del gel, fué seguida y fotografiada sistemáticamente, mediante microscopía óptica de transmisión, con un microscopio Zeiss Ultraphot.

La extracción de los cristales se realizó, la mayor parte de las veces, con ayuda de una lupa binocular Zeiss, y se tomaron fotografías de las morfologías adoptadas por cristales y agregados con una lupa binocular Zeiss, equipada con cámara fotográfica de paso automático.



#### 5.4.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

Se utilizó en la caracterización morfológica de los precipitados, así como en análisis químico cualitativo (por energía dispersiva de rayos X). El equipo empleado fué un I.S.I. super III, Siemens y Philips EM 301 con accesorio S.E.M. PN 6570.

Todos los cristales estudiados por este método fueron previamente pegados al portamuestras de Al mediante doble cinta adhesiva y posteriormente metalizados con oro. En ocasiones, antes de la metalización se dividieron algunos agregados cristalinos en dos mitades con objeto de estudiar su interior directamente. El voltaje de aceleración fué de 10 ó 25 KV indistintamente.

#### 5.4.3. DIFRACCION DE RAYOS X.

La identificación de los precipitados mediante difracción de rayos X se llevó a cabo utilizando los métodos del polvo o del cristal único (Laue y giratorio) cuando fué necesario. En el primer caso se utilizaron dos equipos: un Phillips, compuesto por un generador PW 1130/00, con un régimen de trabajo de 1,8 KV, y un registrador PM/1390. El segundo equipo fué un Phillips con unidad generadora tipo PW 1140/00 y un registrador PM/8000. El rodaje se realizó de 2 a 60°, con una velocidad de exploración de dos grados por minuto. Para el método del cristal único se emplearon los equipos del laboratorio de Rayos X del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad. En ambos casos se utilizó radiación de cobre filtrada con filtro de Ni.

#### 5.4.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS.

Los espectros de infrarrojos se obtuvieron con un espectrógrafo Perkin Elmer, 225, con doble haz, entre  $400$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$ , utilizando como soporte KBr con alrededor de  $1\text{ mg}$  de muestra.

#### 5.4.5. ANALISIS QUIMICO.

Se realizaron análisis químicos del Ca y  $\text{PO}_4$  presentes en cada especie obtenida. En el primer caso se utilizó la técnica de absorción atómica. El equipo empleado fue un aa/ae spectrophotometro 951 (Instrumentation Laboratory). Para la determinación del  $\text{PO}_4$  se escogió un método colorimétrico basado en la medida del color amarillo del ácido fosfovanadomolibdico desarrollado en las muestras al tratarlas con una solución de vanadomolibdato amónico (Corbridge, 1980). La intensidad del color se midió con un fotocolorímetro Spectronic 20. Bausch & Lomb a  $420\text{ m}\mu$ . Las soluciones patrón se prepararon a partir de fosfato monopotásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ).

Las soluciones problema se prepararon de la siguiente forma: se limpiaron las muestras con NaOH (1N) y agua bidestilada. Una vez eliminados todos los restos de gel se dejaron secar, se trituraron y pesaron. Se dispersaron en  $50\text{ ml}$  de agua bidestilada y se añadió gota a gota un volumen mínimo ( $<1\text{ ml}$ ) de  $\text{HNO}_3$ , preparando las soluciones a partir de aquí. En algunos casos, después de realizar esta operación quedaron restos de gel que fueron filtrados y pesados, restando su peso al de la muestra total.

En todas las soluciones destinadas al análisis del calcio se añadió una solución de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,5% w/v) para eliminar posibles interferencias del fósforo. Los patrones en este caso se prepararon a partir de  $(\text{NO}_3)_2\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

## 6. RESULTADOS.

### 6.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES INICIALES.

Los geles de sílice se prepararon por el procedimiento descrito en el capítulo 5.

Seleccionamos valores de pH inicial ( $\text{pH}_0$ ) de 4 a 9,5 (a intervalos de 0,5) para las experiencias realizadas con gel activo; y de 4,7, 6, 7 y 8 para las realizadas con gel inerte.

En el caso del gel activo se emplearon concentraciones de  $\text{CaCl}_2$  1, 0,5 y 0,1 N, para cada valor del  $\text{pH}_0$ , preparando series de 36 experimentos. Las concentraciones de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  vienen determinadas por el valor del  $\text{pH}_0$  elegido (fig. 5.1).

Las concentraciones de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  utilizadas con el gel inerte fueron de 0,1 hasta 2,5 N (a intervalos de 0,5), haciendo todas las combinaciones posibles para  $\text{pH}_0$  7 y 8, preparando de esta forma series de 72 experiencias. En el caso de  $\text{pH}_0$  6 y 4,5 solo se combinaron concentraciones 0,1, 0,5 y 1N de ambos reactivos.

Las tablas 6.1, 6.2, 6.3 y 6.4, resumen toda la gama de experiencias realizadas con gel activo e inerte, variando el  $\text{pH}_0$  del gel y las concentraciones de los reactivos.

Todas las series de experimentos se repitieron al menos tres veces, en condiciones termostatadas ( $25^\circ\text{C}$ ) y a temperatura ambiente ( $\approx 19-22^\circ\text{C}$ ), obteniendo en cada caso los mismos resultados. El pH inicial del gel se determinó exactamente, con ayuda del pHmetro, en todos y cada uno de los experimentos.

Exp. n°	pH inicial del gel												[CaCl <sub>2</sub> ]		
	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5	0,1N	0,5N	1N
4-1	•												•		
4-2	•													•	
4-3	•														•
4,5-1		•											•		
4,5-2		•												•	
4,5-3		•													•
5-1			•										•		
5-2			•											•	
5-3			•												•
5,5-1				•									•		
5,5-2				•										•	
5,5-3				•											•
6-1					•								•		
6-2					•									•	
6-3					•										•
6,5-1						•							•		
6,5-2						•								•	
6,5-3						•									•
7-1							•						•		
7-2							•							•	
7-3							•								•
7,5-1								•					•		
7,5-2								•						•	
7,5-3								•							•
8-1									•				•		
8-2									•					•	
8-3									•						•
8,5-1										•			•		
8,5-2										•				•	
8,5-3										•					•
9-1											•		•		
9-2											•			•	
9-3											•				•
9,5-1												•	•		
9,5-2												•		•	
9,5-3												•			•

TABLA 6.1 EXPERIENCIAS REALIZADAS CON GEL ACTIVO.

Exp. n°	pH <sub>o</sub> gel		[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]			[CaCl <sub>2</sub> ]		
	4,7	6	0,1N	0,5N	1N	0,1N	0,5N	1N
1-4-1	•		•			•		
1-4-2	•		•				•	
1-4-3	•		•					•
1-4-4	•			•		•		
1-4-5	•			•			•	
1-4-6	•			•				•
1-4-7	•				•	•		
1-4-8	•				•		•	
1-4-9	•				•			•
1-6-1		•	•			•		
1-6-2		•	•				•	
1-6-3		•	•					•
1-6-4		•		•		•		
1-6-5		•		•			•	
1-6-6		•		•				•
1-6-7		•			•	•		
1-6-8		•			•		•	
1-6-9		•			•			•

Tabla 6.2. Experiencias realizadas con gel inerte.

Exp. n°	$[H_3PO_4]$						$[CaCl_2]$					
	0,1N	0,5N	1N	1,5N	2N	2,5N	0,1N	0,5N	1N	1,5N	2N	2,5N
I-7 -1	o						•					
I-7 -2	o							•				
I-7 -3	•								•			
I-7 -4	•									•		
I-7 -5	•										•	
I-7 -6	•											•
I-7 -7		•					•					
I-7 -8		•						•				
I-7 -9		•							•			
I-7 -10		•								•		
I-7 -11		•									•	
I-7 -12		•										•
I-7 -13			•				•					
I-7 -14			•					•				
I-7 -15			•						•			
I-7 -16			•							•		
I-7 -17			•								•	
I-7 -18			•									•
I-7 -19				•			•					
I-7 -20				•				•				
I-7 -21				•					•			
I-7 -22				•						•		
I-7 -23				•							•	
I-7 -24				•								•
I-7 -25					•		•					
I-7 -26					•			•				
I-7 -27					•				•			
I-7 -28					•					•		
I-7 -29					•						•	
I-7 -30					•							•
I-7 -31						•	•					
I-7 -32						•		•				
I-7 -33						•			•			
I-7 -34						•				•		
I-7 -35						•					•	
I-7 -36						•						•

TABLA 6.3-EXPERIENCIAS REALIZADAS CON GEL INERTE pH<sub>0</sub> 7

Exp. n°	$[H_3PO_4]$						$[CaCl_2]$					
	0,1N	0,5N	1N	1,5N	2N	2,5N	0,1N	0,5N	1N	1,5N	2N	2,5N
1-8 -1	o						o					
1-8 -2	o							o				
1-8 -3	o								o			
1-8 -4	o									o		
1-8 -5	o										o	
1-8 -6	o											o
1-8 -7		o					o					
1-8 -8		o						o				
1-8 -9		o							o			
1-8 -10		o								o		
1-8 -11		o									o	
1-8 -12		o										o
1-8 -13			o				o					
1-8 -14			o					o				
1-8 -15			o						o			
1-8 -16			o							o		
1-8 -17			o								o	
1-8 -18			o									o
1-8 -19				o			o					
1-8 -20				o				o				
1-8 -21				o					o			
1-8 -22				o						o		
1-8 -23				o							o	
1-8 -24				o								o
1-8 -25					o		o					
1-8 -26					o			o				
1-8 -27					o				o			
1-8 -28					o					o		
1-8 -29					o						o	
1-8 -30					o							o
1-8 -31						o	o					
1-8 -32						o		o				
1-8 -33						o			o			
1-8 -34						o				o		
1-8 -35						o					o	
1-8 -36						o						o

TABLA 6.4-EXPERIENCIAS REALIZADAS CON GEL INERTE pH 8

Parte de los datos se obtuvieron por observación directa en los tubos o bien en series de fotografías, tomadas periódicamente y siempre en idénticas condiciones. Para ello utilizamos montajes como el de la figura 6.1.

Salvo en casos especiales, se observó la evolución seguida por cada experimento durante treinta días en las series realizadas con gel activo, y durante sesenta en las realizadas con gel inerte. La periodicidad con que realizamos las observaciones se especificará en cada caso descrito.

## 6.2. FORMACION Y DESARROLLO DE LOS PRECIPITADOS.

Todos los fenómenos observados durante el proceso de crecimiento, en cualquiera de las dos variantes utilizadas, están muy estrechamente ligados entre sí por determinadas relaciones espaciotemporales que, aunque no vamos a analizar con detalle en este capítulo, hemos creído conveniente comentar.

Así, consideramos como tiempo cero ( $t_0$ ) el instante en que todos los reactivos que van a intervenir en el proceso entran en contacto con el gel, como  $t_1$  el correspondiente a la formación del primer precipitado en algún punto de la columna de difusión y como  $t_n$  el relativo a la observación de transformaciones ocurridas en precipitados anteriores y la formación de nuevos precipitados, iguales o distintos de los ya existentes, en sus mismas posiciones o en otras.

La elección del tiempo final ( $t_f$ ) es arbitraria, dando por terminado el experimento cuando su evolución es tan lenta que nos resulta difícil observar cualquier variación, aunque ello no signifique necesaria



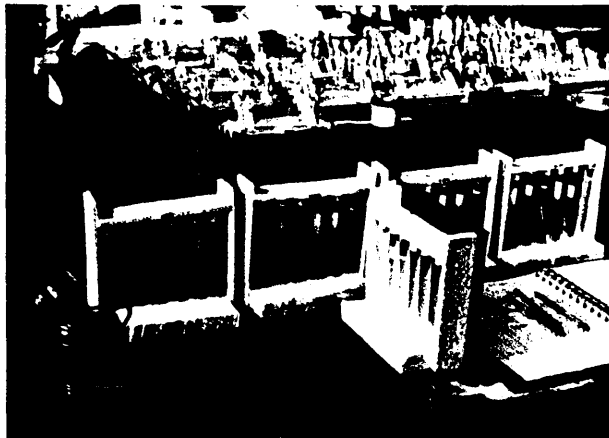


Figura 6.1. Montaje fotográfico empleado para controlar periódicamente las experiencias realizadas con gel activo.

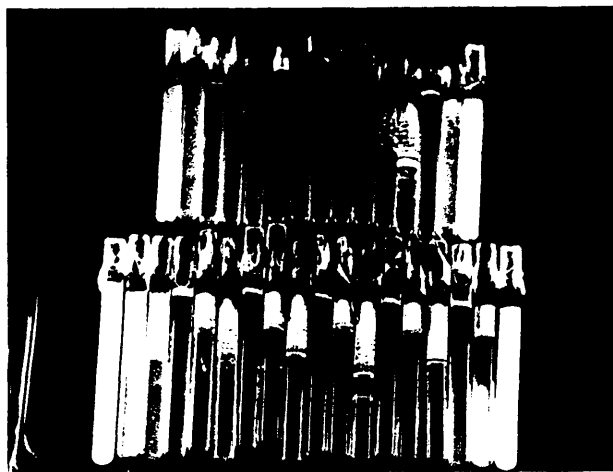


Figura 6.2. Aspecto final de todos los experimentos realizados con gel - activo.  $\text{pH}_0$  4 a 9,5. Concentraciones de  $\text{CaCl}_2$ : 0,1, 0,5 y 1N.

mente que se haya alcanzado el estado de equilibrio. En este sentido comentaremos más adelante algunos casos de interés.

Según estos criterios, podemos describir cada experimento como una serie de etapas que se suceden a determinados intervalos de tiempo ( $t$ ) durante todo el proceso y que se refieren no sólo al orden, la posición o a las morfologías con que aparecen los nuevos precipitados, sino también a su evolución y a las posibles relaciones cristaloquímicas existentes entre ellos.

A efectos de clasificación, hemos agrupado los experimentos en función de su  $\text{pH}_0$ , ya que éste determina, por regla general, el tipo de precipitados en cada etapa, mientras que el resto de las condiciones experimentales tienen fundamentalmente una influencia cuantitativa.

Finalmente, con idea de simplificar algo las descripciones, haremos referencia al  $\text{CaCl}_2$ , en muchas ocasiones, como el catión ( $\text{C}^+$ ) y al  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como el anión ( $\text{A}^-$ ).

#### 6.2.1. GEL ACTIVO

En esta variante de crecimiento, la concentración del  $\text{CaCl}_2$  determina únicamente la longitud alcanzada por la zona de reacción y su posición inicial.

En la figura 6.2 se muestra toda la gama de resultados finales obtenidos para cada  $\text{pH}_0$ , observándose cómo el tamaño de la zona de reacción decrece con la concentración del catión, llegándose al caso extremo de la concentración 0,1 N, donde la zona de reacción queda siempre limitada a -

la interfase gel-solución o muy próxima a ella.

Aunque en los siguientes apartados no haremos apenas referencia al papel de las concentraciones en el desarrollo de cada experimento, dedicaremos un espacio a los realizados con  $\text{CaCl}_2$  0,1 N, donde los precipitados adoptan con respecto a la interfase orientaciones especiales.

#### 6.2.1.1. EXPERIENCIAS REALIZADAS CON $\text{CaCl}_2$ 1 y 0,5 N.

##### -pH<sub>0</sub> inferior a 5:

El primer precipitado lo constituyen bandas de cristales prismáticos alargados, a menudo maclados de hasta 1 cm de longitud, que se sitúan próximos a la interfase gel-solución.

La tabla 6.5 muestra el tiempo de aparición ( $t_1$ ) del primer precipitado, para todas las experiencias realizadas, en función del pH<sub>0</sub>, y la figura 6.3 la posición que adopta, también respecto al pH<sub>0</sub>.

En etapas sucesivas ( $t_n$ ) los cristales ya existentes continúan creciendo y aparecen otros nuevos entre éstos y por debajo de ellos.

Al finalizar el experimento ( $t_f \approx 14$  días) se encuentran cristales distribuidos a lo largo de toda la columna de difusión (fig. 6.4).

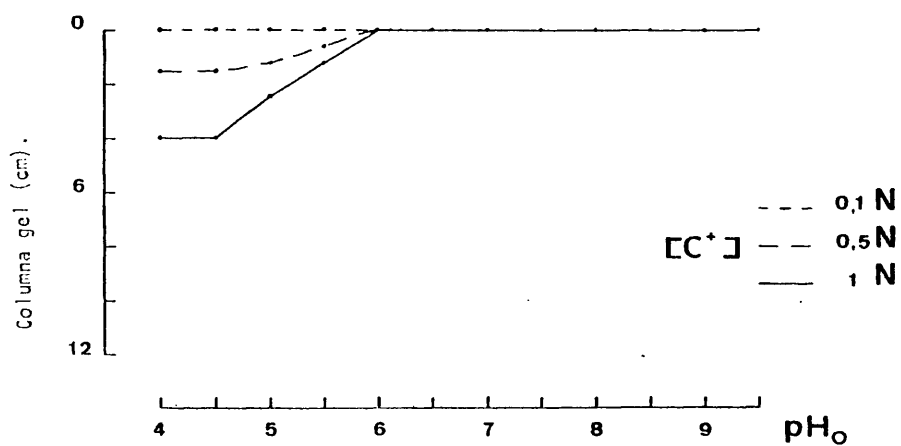
##### -pH<sub>0</sub> 5-6.

En  $t_1$  (tabla 6.5) la zona de reacción inicial se sitúa próxima a la interfase gel-solución (fig. 6.3) y consiste en una banda de cristales, semejantes a los crecidos en pH<sub>0</sub> más ácidos apareciendo tam-

TABLA 6.5. Tiempo de formación del primer precipitado ( $t_1$ ) en cada  $\text{pH}_0$ .

$\text{pH}_0$	$t_1$ (días)
4	7
4,5	7
5	6
5,5	1
6	<1
6,5	<1
7	<1
7,5	<1
8	<1
8,5	<1
9	<1
9,5	<1

Figura 6.3. POSICION DEL PRIMER PRECIPITADO.



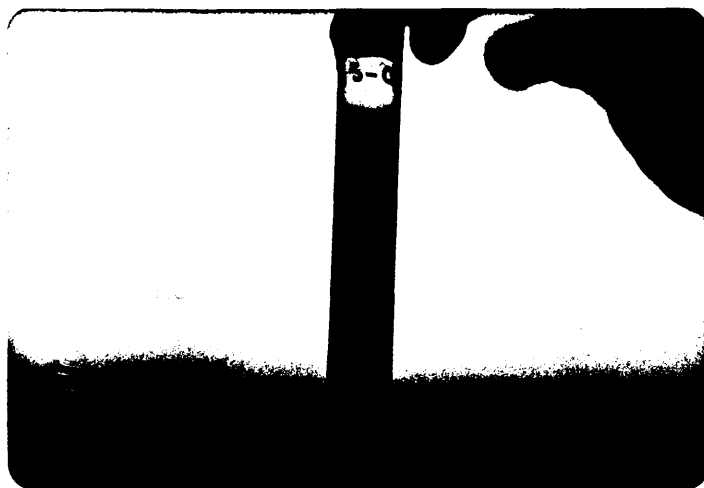


Figura 6.4. Cristales de brushita y monetita distribuidos en la columna de gel activo.  $\text{pH}_0 < 5$ .

bién algunos dendríticos, entremezclados todos con anillos de Liesegang. Aunque es casi imposible discernir cual de estos precipitados aparece primero, la observación minuciosa de algunos experimentos muestra que los anillos preceden en unas pocas horas (4 ó 5) a los cristales.

En  $t_2$  precipitan nuevos cristales y anillos por debajo de los anteriores.

En  $t_3$  distinguimos dos hechos: los anillos se disuelven totalmente unas veces o en parte otras. En el primer caso desaparecen por completo, como se muestra en la secuencia de la figura 6.5, y en el segundo desaparecen sólo aquellos más próximos a la interfase, quedando del resto fragmentos aislados. Con independencia de este fenómeno se forman también nuevos cristales entre los anteriores y por debajo de ellos.

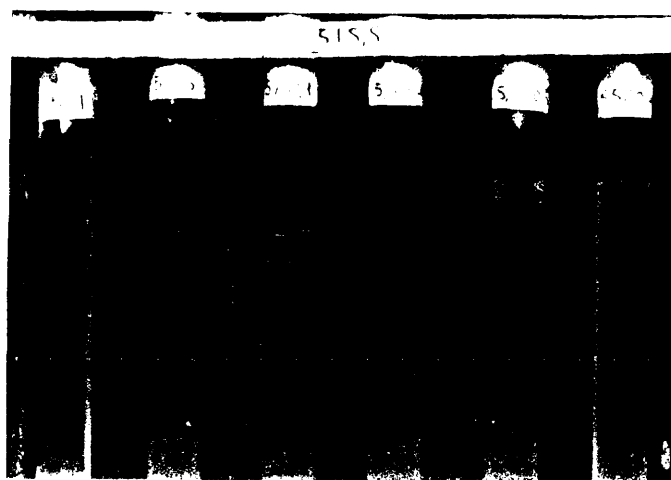
En  $t_4$  los fragmentos de anillos se reagrupan formando, por lo general, masas de esferulitos (fig. 6.6). En ocasiones también encontramos esferulitos aislados, sobre todo en la parte basal de los anillos. Al igual que en  $t_3$  continúan formándose nuevos cristales.

En  $t_f$  ( $\approx 20$  días) los cristales se encuentran distribuidos a lo largo de toda la columna del gel y los demás precipitados se mantienen como en  $t_4$ .

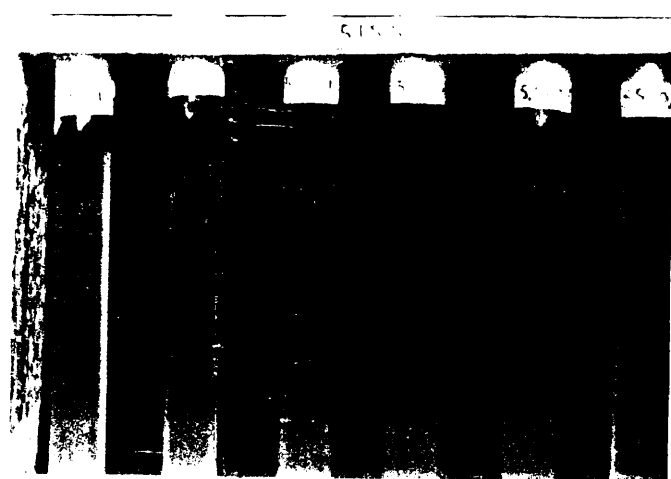
La figura 6.7 representa un esquema del proceso descrito. Los datos corresponden al experimento 5,5-3.

-pH<sub>0</sub> 6-9.

En  $t_1$  (tabla 6.5) se forma en la interfase un anillo de Liesegang.

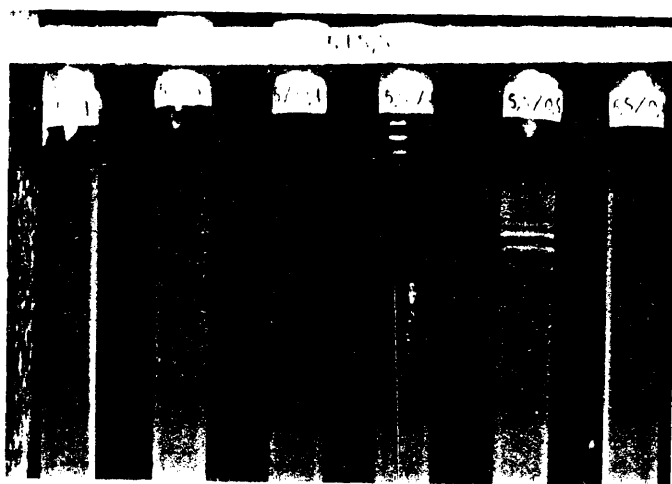


a. (t=19 horas)



b. (t=25 horas)

Figura 6.5. Evolución de los anillos precipitados en gel activo,  $\text{pH}_0$  5 a 6 y  $\text{CaCl}_2$  1 y 0,5N. a, b: se forman anillos.



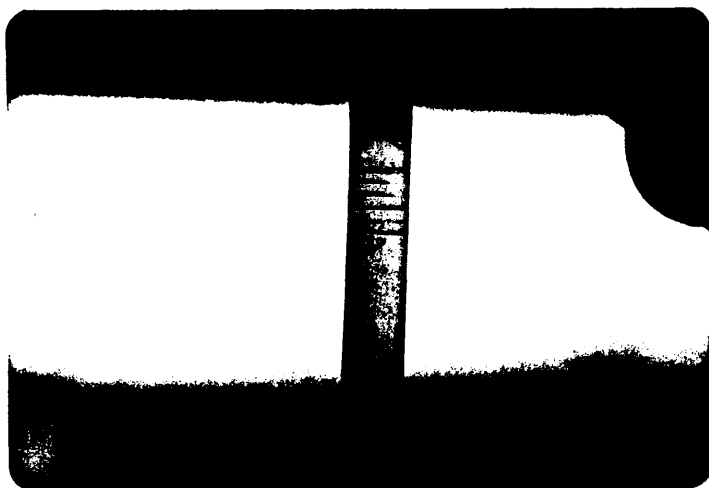
c. (t=44 horas)



d. (t=18 horas)

Figura 6.5. (cont.). c: se forman anillos, d: los anillos se disuelven - completamente observándose cristales de brushita en su lugar.





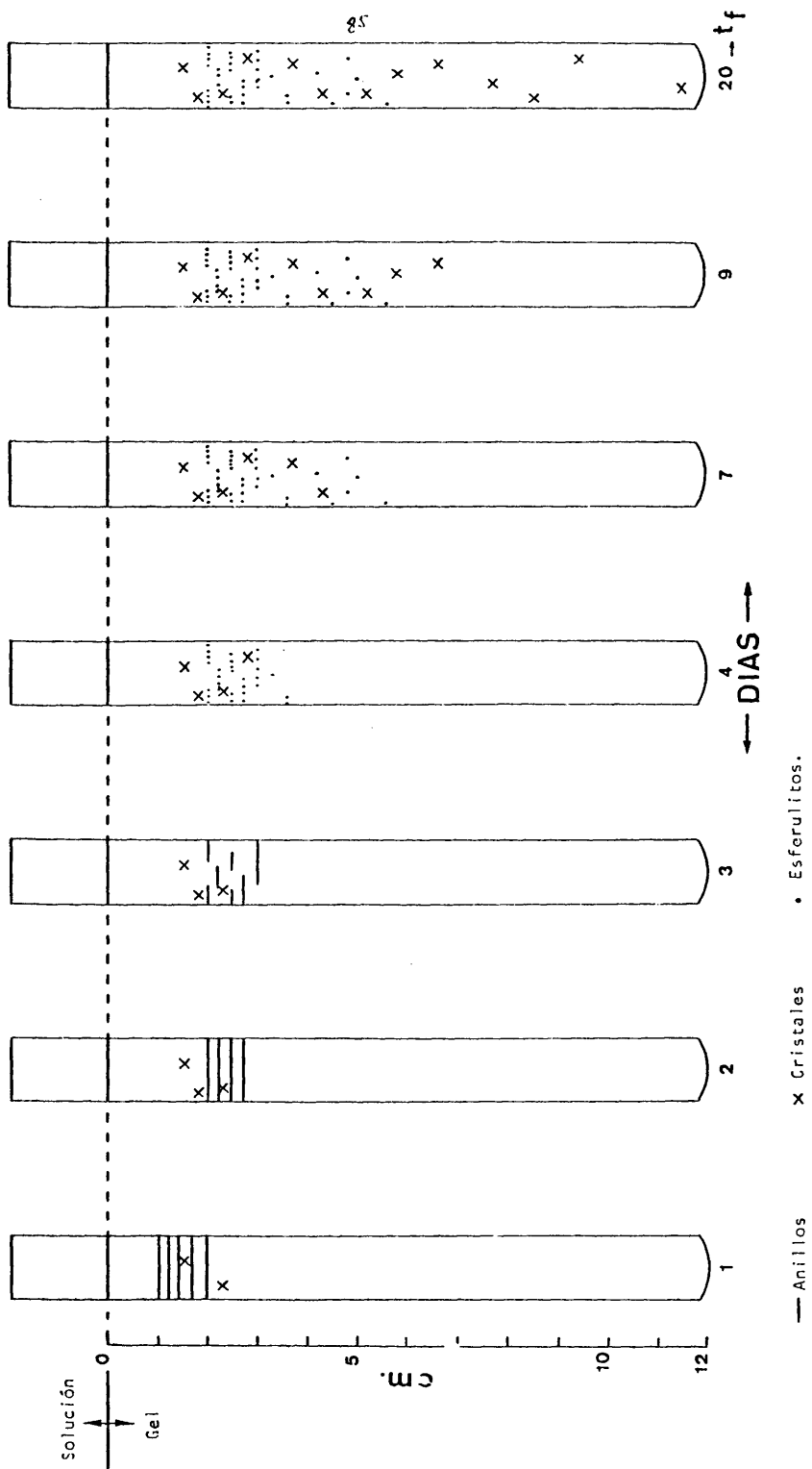
a.  $\text{CaCl}_2 = 1\text{N}$



b.  $\text{CaCl}_2 = 0,5\text{N}$

Figura 6.6. Fragmentos de anillos, cristales de brushita y esferulitos obtenidos en gel activo.  $\text{pH}_0$  5 a 6.

Figura 6.7. DESARROLLO Y ESTADO FINAL DE LA ZONA DE REACCIÓN. Exp. 5,5-3.



En  $t_2$  se desarrollan nuevos anillos por debajo del inicial.

En  $t_3$  se desarrollan nuevos anillos, y además, comienzan a formarse cristales laminares y dendríticos en la interfase o muy próximos a ella.

En  $t_4$  se desarrollan nuevos anillos y cristales. Empiezan a observarse en los anillos ciertas modificaciones, tales como que se disuelven parcialmente o se deforman.

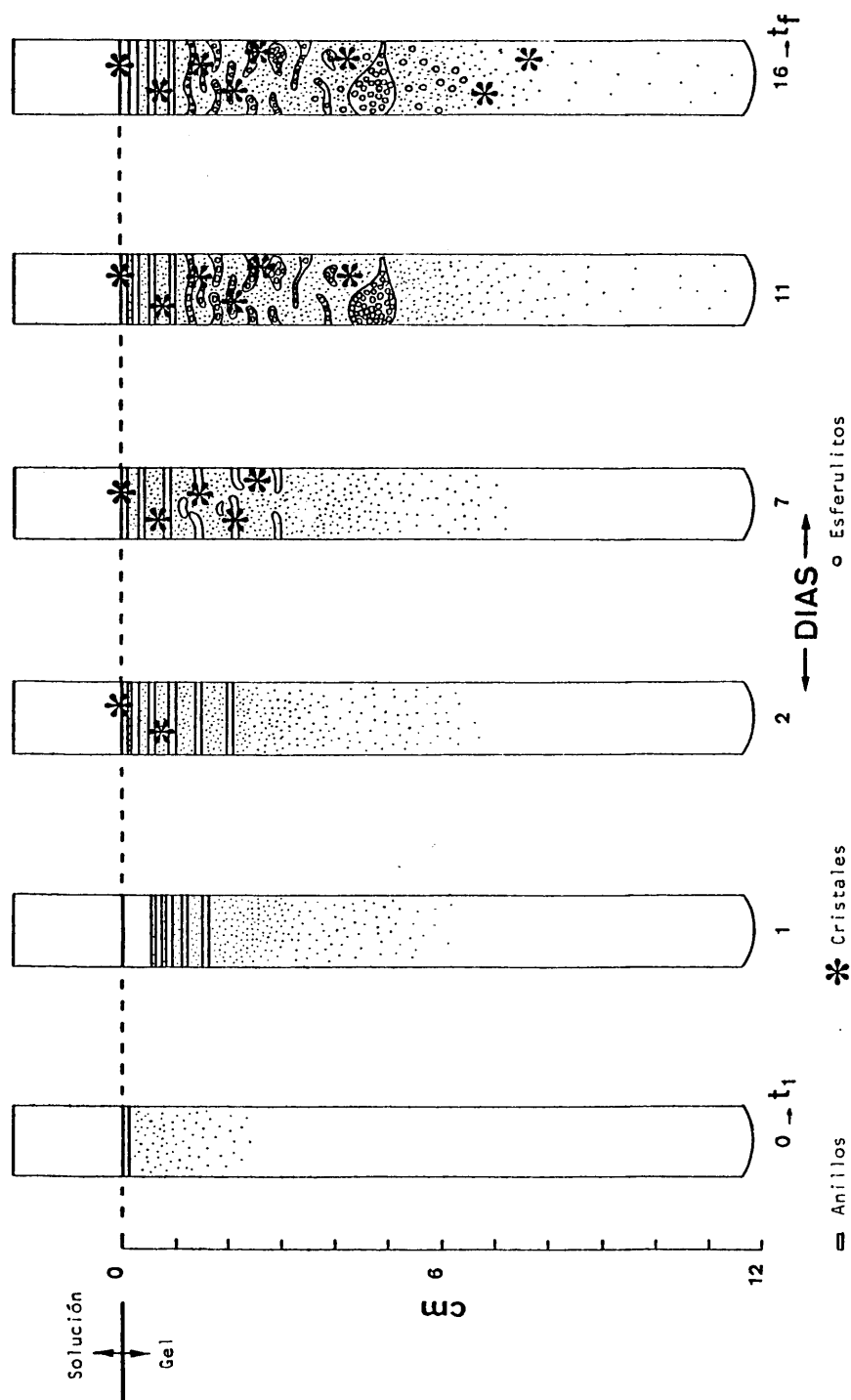
En  $t_5$  la zona de reacción se aproxima aún más a la base de la columna de difusión intensificándose las transformaciones observadas en los anillos. Aparece un precipitado nuevo de morfología esferulítica. Ocasionalmente hemos podido observar que la formación de este precipitado tiene lugar en dos etapas: inicialmente se constituye una esfera translúcida que posteriormente se recubre de cristalitos aciculares.

En  $t_f$  la zona de reacción evoluciona cada vez más lentamente. A los treinta días de observación, dimos por finalizado el experimento.

La figura 6.8 esquematiza el proceso descrito. Los datos han sido tomados del experimento 7-3.

Aunque en rasgos generales, estas sean las etapas que caracterizan el desarrollo de la zona de reacción, para este intervalo de  $pH_0$ , existen algunas diferencias importantes que sería conveniente matizar. En las figuras 6.9 y 6.10 se muestran los resultados obtenidos en una de las series estudiadas. En ellas podemos comprobar la existencia de algunas diferen-

Figura 6.8. DESARROLLO Y ESTADO FINAL DE LA ZONA DE REACCIÓN. Exp. 7-3.



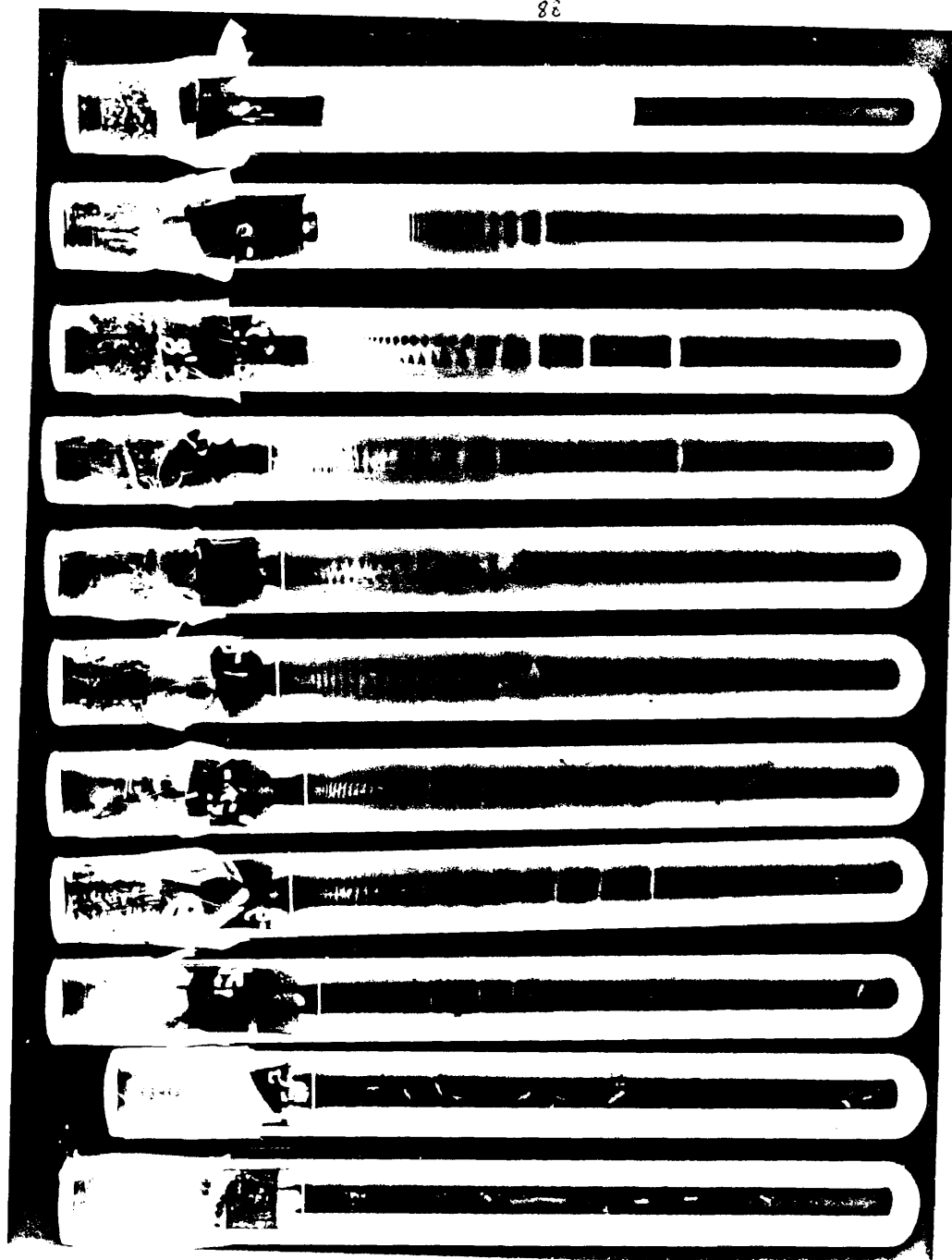


Figura 6.9. Disposición final de los precipitados obtenidos en gel activo,  $\text{pH}_0$  4 a 9,5.  $\text{CaCl}_2 = 1\text{N}$ . (Esta foto se ha obtenido por impresión directa de los tubos de ensayo sobre el papel fotográfico).



Figura 6.10. Igual que 6.9.  $\text{CaCl}_2 = 0,5\text{N}$ .

cias entre los distintos  $\text{pH}_0$ , aunque la disposición general adoptada por los anillos sea siempre la misma, muy próximos en la interfase y distanciándose a medida que se alejan de ella. Así, son más finos y están más distanciados cuanto más ácido es el  $\text{pH}_0$ , y se van engrosando y aproximando en los  $\text{pH}_0$  más básicos.

Incluso a partir de  $\text{pH}_0$  8, no llegan a diferenciarse anillos en las proximidades de la interfase, presentándose el precipitado como una única banda blanca. Igualmente podemos apreciar en las figuras 6.9 y 6.10 que esta banda alcanza su máxima longitud en los tubos de  $\text{pH}_0$  9,5.

El  $t_n$  correspondiente a la aparición de los cristales aumenta a medida que nos aproximamos a  $\text{pH}_0$  más básicos. En este mismo sentido disminuyen la densidad de nucleación, la velocidad de formación de nuevos cristales y el tamaño de su zona de cristalización, de forma que a  $\text{pH}_0$  9 sólo llegan a formarse pequeñas láminas en la interfase, mientras que a  $\text{pH}_0$  6 y 6,5 los cristales son muy numerosos y se forman incluso más rápidamente que los anillos, llegando a sobrepasarlos.

En lo que se refiere a las transformaciones sufridas por los anillos, ya dijimos en párrafos anteriores que se han observado fenómenos de disolución y deformaciones. El que domine uno u otro tipo de transformación depende del  $\text{pH}_0$ . Así, en  $\text{pH}_0$  ácidos (6, 6,5) las deformaciones son poco notables y los anillos tienden a disolverse, formándose huecos en los que suelen crecer cristales. En este sentido, se ha podido ver como pequeños cristallitos situados dentro de un anillo, crecían a la vez que éste iba desapareciendo (fig. 6.11).

A medida que el  $\text{pH}_0$  se hace más básico, el fenómeno

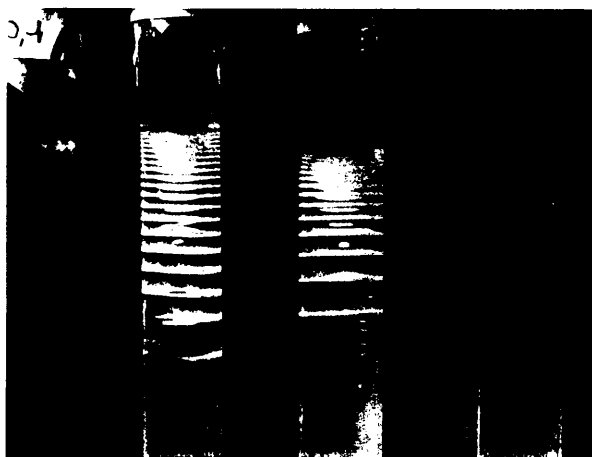
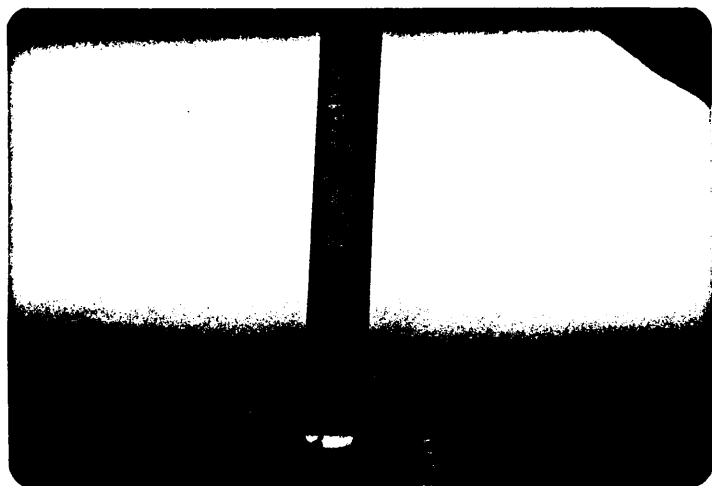


Figura 6.11. Fenómenos de disolución observados en los anillos y cristales de brushita crecidos en su lugar.



no de disolución parcial deja de ser importante, mientras que las deformaciones pueden llegar a ser verdaderamente espectaculares, como en los experimentos realizados a  $\text{pH}_0$  7 y 7,5 en los que los anillos se abren y retuercen sobre sí mismos adoptando aspectos muy singulares, como los que se muestran en la figura 6.12.

La superficie de estos anillos se vuelve más compacta que su interior, llegando a formar una especie de costra que se engrosa a medida que el  $\text{pH}_0$  se hace más básico. Observando dicha costra con lupa binocular se ha podido ver, en tubos de  $\text{pH}_0$  8 y 8,5 que está constituida por una capa de finas acículas que recubre al anillo y que, incluso, muchos de estos anillos están reorganizados en masas de esferulitos. Estos a su vez se encuentran frecuentemente aislados, pudiendo llegar a tener diámetros de hasta 1,5 mm, y se sitúan, preferentemente, en la parte basal de la zona de reacción (fig. 6.13). Aunque se han formado esferulitos en todos estos  $\text{pH}_0$ , son especialmente abundantes entre  $\text{pH}_0$  7,5 y 8,5.

Observados bajo lupa binocular hemos podido distinguir dos tipos de morfologías diferentes: los que se forman en  $\text{pH}_0$  6 a 8,5 son pequeñas esferas, muy compactas, constituidas por acículas ordenadas radialmente, mientras que los formados a  $\text{pH}_0$  9, que en ocasiones también los encontramos aislados en geles de  $\text{pH}_0$  8,5, son haces de placas y su diámetro no supera las 100 $\mu$ .

Finalmente, nos parece interesante mencionar que el proceso de formación y desarrollo de estos precipitados continúa aún mucho después de dar por finalizadas nuestras observaciones, con la desaparición de anillos, especialmente aquellos más próximos a la interfase, a favor del creci

Figura 6.12. Aspecto final de los anillos precipitados en gel activo ( $\text{pH}_0 = 7$   $\text{CaCl}_2 = 1\text{N}$ ).

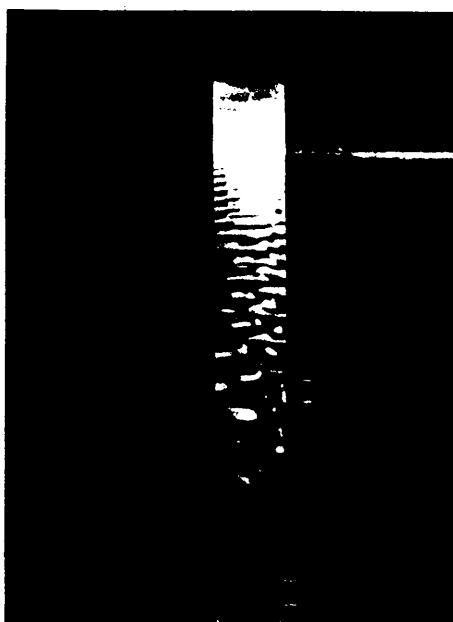
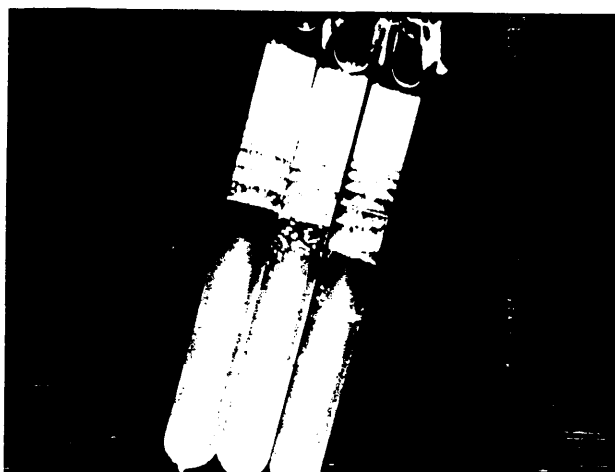


Figura 6.13. Anillos de Liesegang, cristales y esferulitos crecidos en gel - activo de  $\text{pH}_0$  7, 7,5 y 8 ( $\text{CaCl}_2 = 1\text{N}$ ).



miento de cristales (fig. 6.14), así como la formación de algunos anillos más por debajo de la zona de reacción observada para  $t_f$ .

-pH<sub>0</sub> 9,5.

En  $t_1$  (tabla 6.5) se forma un anillo de Liesegang en la interfase. Por debajo del anillo inicial ( $t_n$ ) se va desarrollando un precipitado blanco. A los 30 días ( $t_f$ ) se da por finalizado el experimento (fig. 6.15).

En  $t \gg t_f$  se diferencian dos anillos en la base de la banda blanca desarrollada para  $t_f$ .

#### 6.2.1.2. EXPERIENCIAS REALIZADAS CON $\text{CaCl}_2$ 0,1 N.

En todos los experimentos realizados con  $\text{CaCl}_2$  0,1 N se obtuvieron los mismos precipitados que con las otras concentraciones empleadas, aunque como ya dijimos en 6.2.1 la zona de reacción se sitúa siempre en la interfase gel-solución o muy próxima a ella. Sin embargo, conviene mencionar y será discutido más adelante, que para cada pH<sub>0</sub>, los precipitados adoptan diferentes orientaciones con respecto a la interfase, así tenemos:

-pH<sub>0</sub>: 4 a 5,5 - Crecen cristales desde la interfase hacia el gel, e incluso se diseminan en él hasta una distancia máxima de 2 cm (fig. 6.16.a).

-pH<sub>0</sub>: 6 - Los cristales crecen desde la interfase hacia el gel.

-pH<sub>0</sub>: 6,5 - Se forma un anillo en la interfase, los cristales crecen desde este anillo hacia la solución (fig. 6.16.b).

-pH<sub>0</sub>: 7 a 9,5 - Se forma un anillo en la interfase que se difunde -

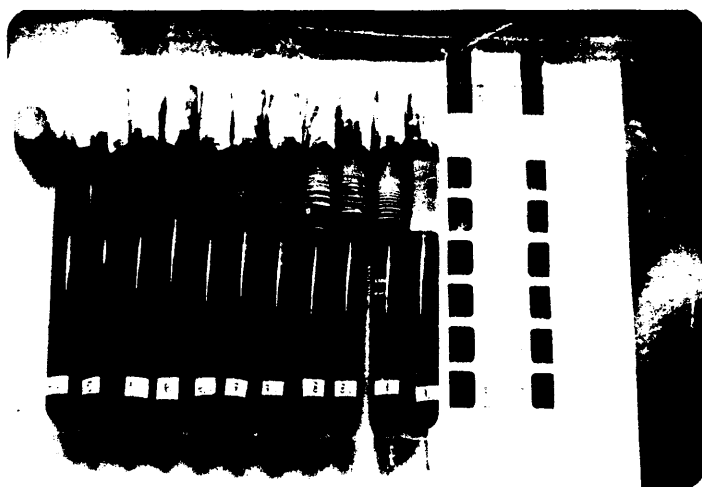


Figura 6.14. Desaparición de los anillos más próximos a la interfase a favor del crecimiento de cristales.



Figura 6.15. Anillos de Liesegang, esferulitos y bandas de precipitación continua formadas en gel activo de  $\text{pH}_0$  8,5,9 y 9,5 ( $\text{CaCl}_2=1\text{N}$ ).

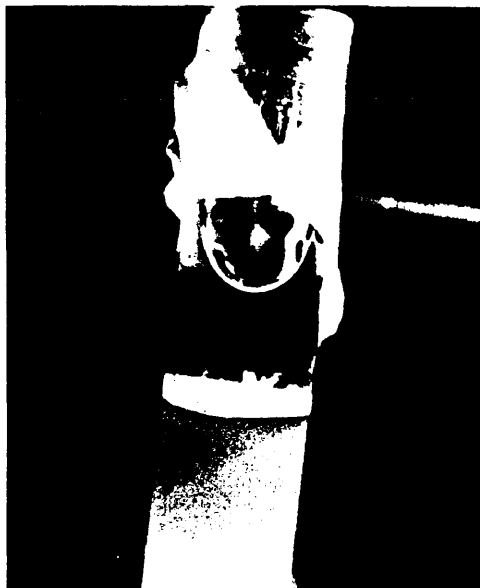
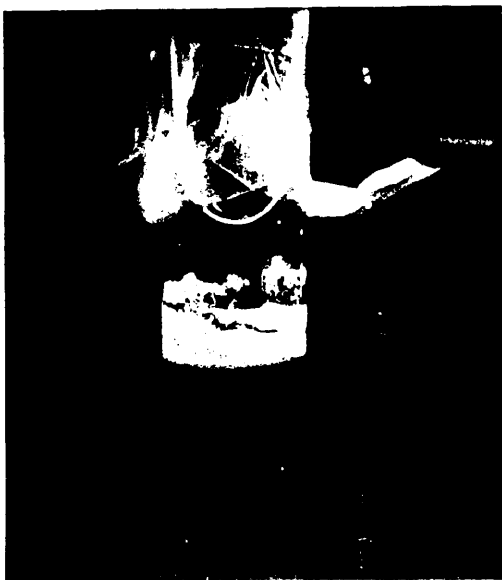
a:  $\text{pH}_0 < 5,5$ b:  $\text{pH}_0 = 6,5$ c:  $\text{pH}_0 > 7$ 

Figura 6.16. Situación de los precipitados en la interfase gel-solución. - (G.A.,  $\text{CaCl}_2=0,1\text{N}$ ).

por las paredes del tubo hacia la solución de  $\text{CaCl}_2$ . En ocasiones, se ha podido ver (fig. 6.16.c) que son esferulitos los que ascienden desde la interfase.

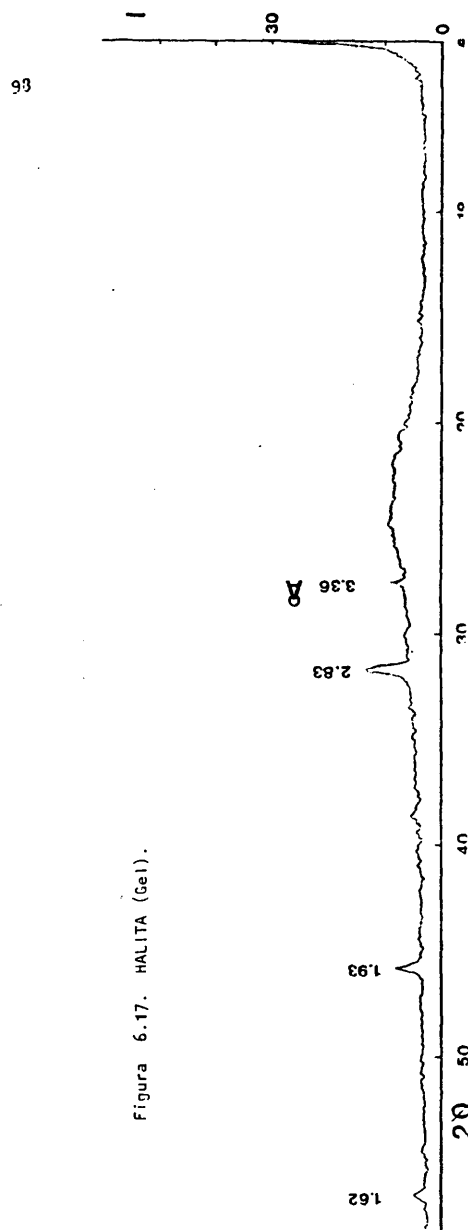
#### 6.2.1.3. IDENTIFICACION DE LAS ESPECIES OBTENIDAS.

La primera identificación mineralógica se llevó a cabo mediante difracción de rayos X. Para ello se tomaron muestras aisladas de los distintos precipitados obtenidos en cada  $\text{pH}_0$  (cristales, anillos y esferulitos), aunque, como veremos más adelante, hubo casos en los que no nos fué posible separarlos perfectamente. Además, cuando la cantidad de alguna muestra no era suficiente para realizar su diagrama de difracción, tuvimos que reunirla con otras de igual morfología pero procedentes de  $\text{pH}_0$  distintos.

La mayor parte de las muestras seleccionadas fueron extraídas del gel y lavadas por el procedimiento descrito en el capítulo 5. Con el fin de reconocer las posibles reflexiones correspondientes al gel, en aquellas muestras que no pudimos separar de él o limpiar completamente, realizamos algunos diagramas de difracción del gel puro y seco, obteniendo en todos los casos una banda amplia, entre  $18,0$  y  $28^\circ$  aproximadamente, y las reflexiones fundamentales de la halita ( $\text{NaCl}$ ) (fig. 6.17) que siempre aparecen en los diagramas de geles acidificados con  $\text{HCl}$  o bien cuando uno de los reactivos utilizados es el  $\text{CaCl}_2$ .

$d\text{\AA}$	$I/I_1$
3,258	13
2,82	100
1,99	55
1,62	15
ASTM n°5-628	HALITA

Figura 6.17. HALITA (cel).



Cristales - En las figuras 6.18 y 6.19 se muestran los diagramas de difracción correspondientes a los cristales. La figura 6.18 - muestra un diagrama realizado sobre muestras obtenidas en gel activo con  $\text{pH}_0$  - inferior a 5. En él se observan las reflexiones principales y practicamente to das las secundarias características de dos minerales, brushita ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y monetita ( $\text{CaHPO}_4$ ), según ASTM n° 9 - 77, 11 - 293 y 9 - 80. El primero presenta sus reflexiones principales en los siguientes espaciados:

7,68Å      4,27Å      3,83Å      y      3,06Å

el segundo a:

3,35Å      3,38Å      y      2,94Å

El diagrama de difracción de la figura 6.19 corresponde a una mezcla de cristales crecidos en gel activo con  $\text{pH}_0$  de 5 a 9,5 y presenta casi todas las reflexiones características, principales y secundarias de la brushita (tabla 6.6).

Anillos de Liesegang - Se realizaron difractogramas de todos los diferentes tipos de anillos obtenidos en cada  $\text{pH}_0$  del gel activo. Así, salvo en el caso del gel con  $\text{pH}_0$  9,5, donde la zona de reacción estaba constiuída por una amplia banda blanca, en todos los demás  $\text{pH}_0$  tomamos - muestras separadas de las franjas y anillos sin transformar, más próximos a la interfase gel-solución, y por otra parte, de los anillos transformados situados en la base de la zona de reacción. En los  $\text{pH}_0$  más ácidos, donde como ya dijimos en apartados anteriores los anillos tienen poco espesor y están muy distanciados entre sí, tuvimos que reunir las muestras de igual morfología con el fin - de obtener las cantidades necesarias para realizar sus diagramas de difracción.



Figura 6.18. BRUSHITA (B), MONETITA (M).  
Gel activo, pH 5.5.

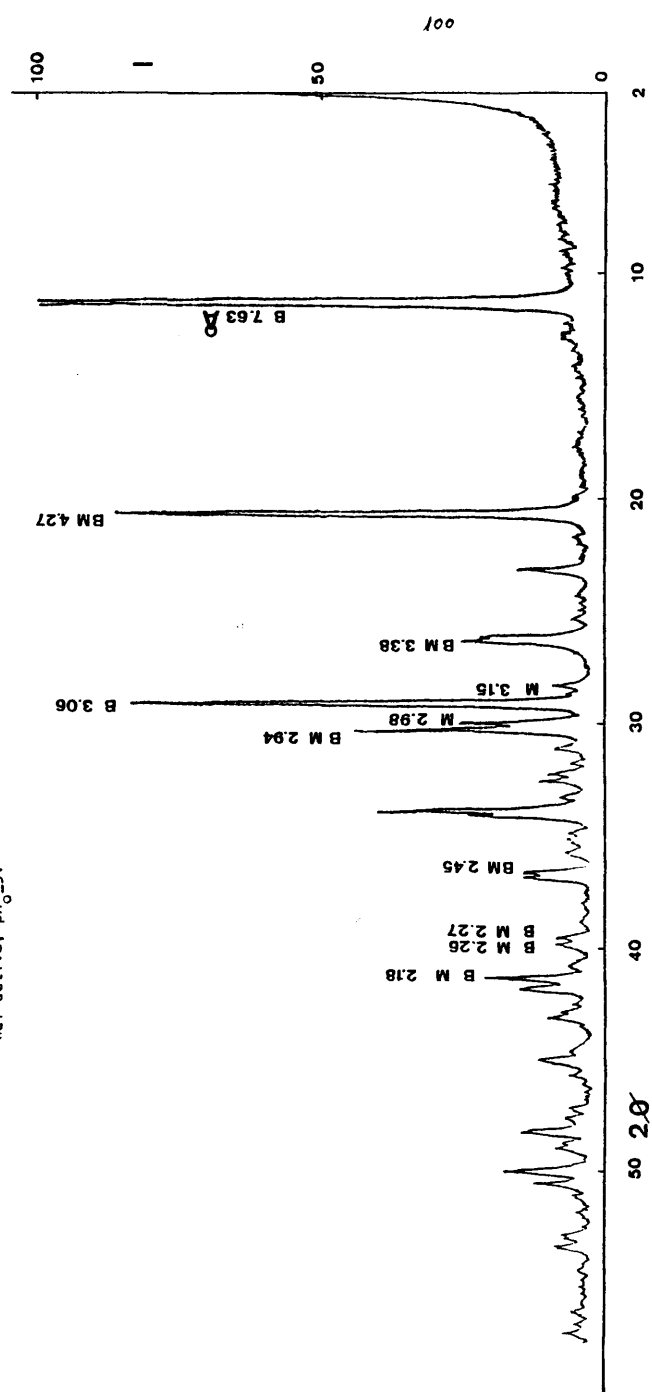


Figura 6.19. BRUSHITA. Gel activo  $\text{pH}_0 > 5$ .

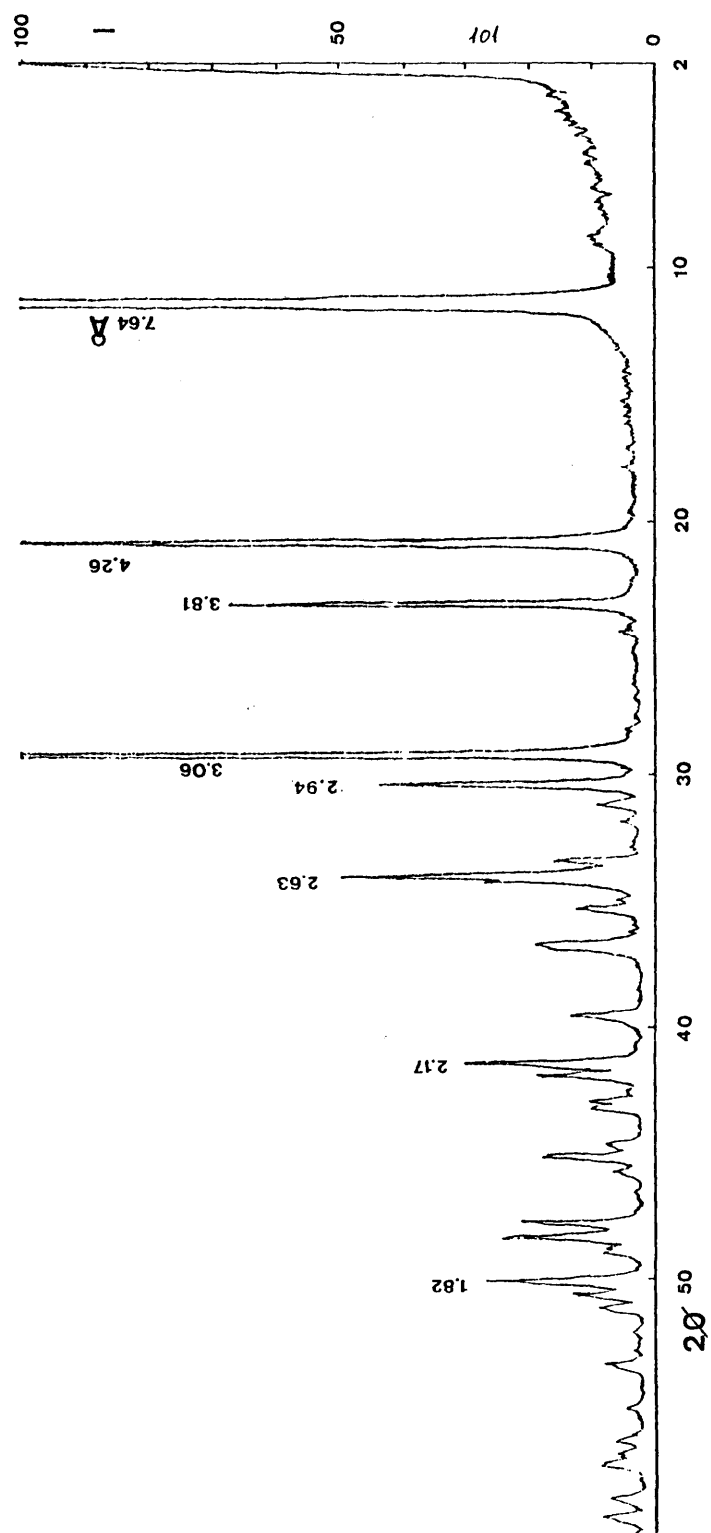


TABLA 6.6. Espaciados e Intensidades absolutas de brushita crecida en gel ac-  
tivo.  $\text{pH}_0 \geq 5$ .

dÅ	I	dÅ	I
7,64 —	>100	2,09 —	8
4,26 —	>100	2,03 —	6
3,81 —	66	2,00 —	16
3,06 —	>100	1,97 —	5
2,94 —	42	1,90 —	20
2,86 —	7	1,88 —	23
2,80 —	3	1,85 —	6
2,67 —	13	1,82 —	25
2,63 —	48	1,80 —	12
2,56 —	4	1,78 —	8
2,54 —	10	1,71 —	6
2,44 —	18	1,66 —	3
2,27 —	11	1,63 —	5
2,17 —	28	1,60 —	7
2,15 —	17	1,57 —	5
2,10 —	8	1,55 —	7

La coincidencia de este diagrama es mayor con los  
valores recogidos en la ficha 9-77 ASTM que con los indicados en la 11-293 ASTM.

Los diagramas de difracción correspondientes a - bandas y anillos sin transformar próximos a la interfase (fig. 6.20.a,b, 6.21.a, 6.22.a, 6.23.a) muestran en primer lugar las reflexiones y banda características del gel, y además indicios de fosfato octacálcico y brushita, que se evidencian al comparar estos diagramas con los correspondientes a los anillos transformados, figuras 6.20.c, 6.21.b, 6.22.b, 6.23.b, en los que está presente el fosfato octacálcico como principal componente. Para la interpretación de este compuesto utilizamos las fichas 11 - 184 y 13 - 391 ASTM correspondientes a octacálcico con 3 y 2 moléculas de agua respectivamente y, además, datos procedentes del análisis de litiasis humanas, como los citados por Pinto (1976) - que se aproximan mucho a los espaciados obtenidos por nosotros.

Comparando ambos diagramas de anillos transformados y sin transformar, se puede observar también la mayor cristalinidad de los primeros, que presentan picos apuntados, bien definidos y un fondo uniforme.

La figura 6.24 representa el difractograma correspondiente a los anillos transformados, crecidos en  $\text{pH}_0$  de 7 a 6,5 y la figura 6.25 representa el de todos los anillos formados en  $\text{pH}_0$  de 6 a 5,5. Aunque en ambos diagramas se muestran las reflexiones características del octacálcico y algunas de la brushita se puede observar como el primero responde a un material más cristalino que el segundo.

Los difractogramas realizados sobre muestras de - anillos crecidos en la interfase, cuando la concentración del  $\text{CaCl}_2$  era 0,1 N, muestran octacálcico como principal componente y en ocasiones indicios de brushita (fig. 6.26).

Figura 6.20.(a). OCP, HALITA. (Banda).  
Gel activo pH<sub>0</sub> 9.5.

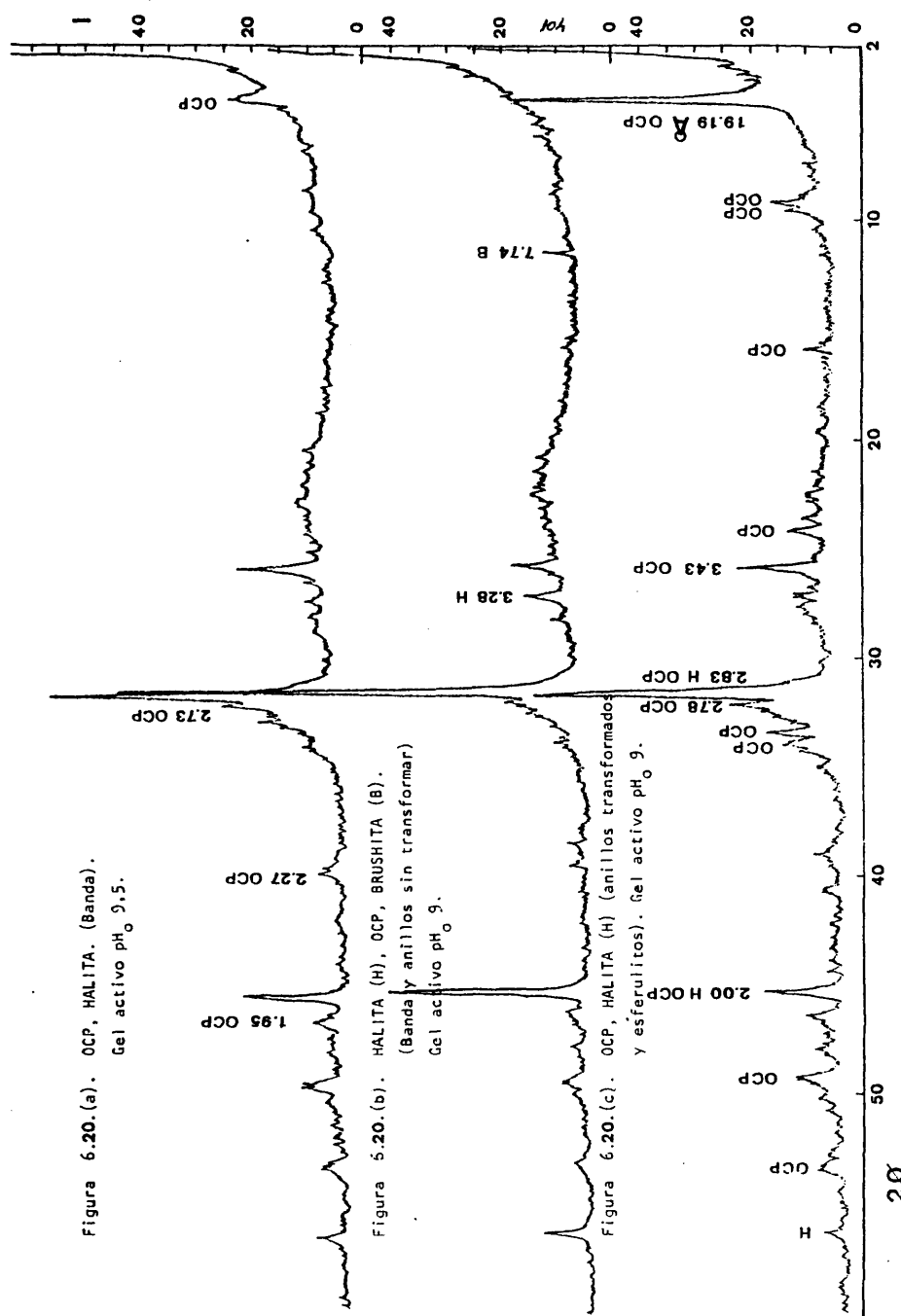


Figura 6.20.(b). HALITA (H), OCP, BRUSHITA (B).  
(Banda y anillos sin transformar)  
Gel activo pH<sub>0</sub> 9.

Figura 6.20.(c). OCP, HALITA (H) (anillos transformados y esferulitos). Gel activo pH<sub>0</sub> 9.

Figura 6.21.(a). HALITA (H), OCP, BRUSHITA (B).  
(Anillos). Gel activo pH<sub>0</sub> 8,5.

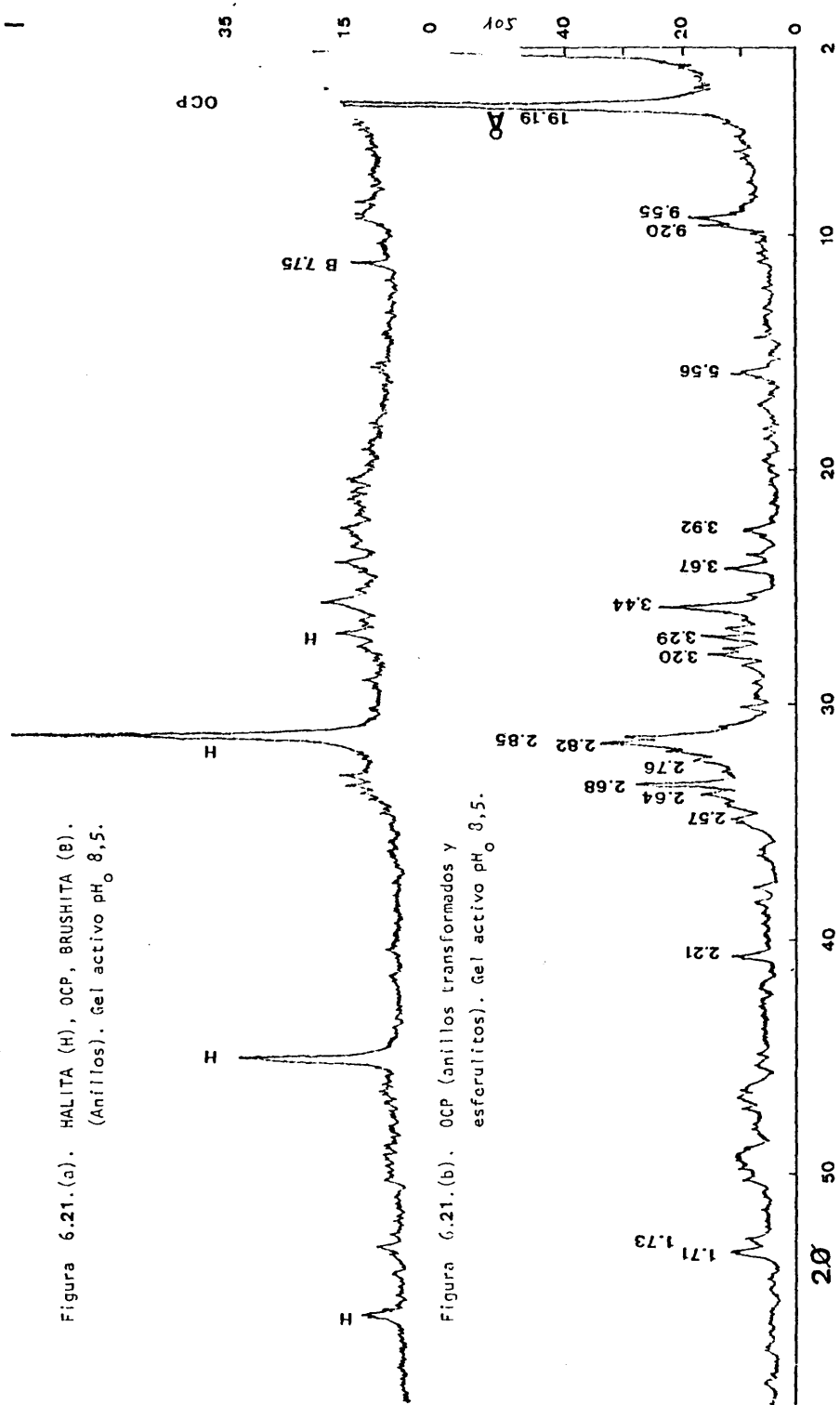


Figura 6.21.(b). OCP (anillos transformados y  
esferulitos). Gel activo pH<sub>0</sub> 3,5.

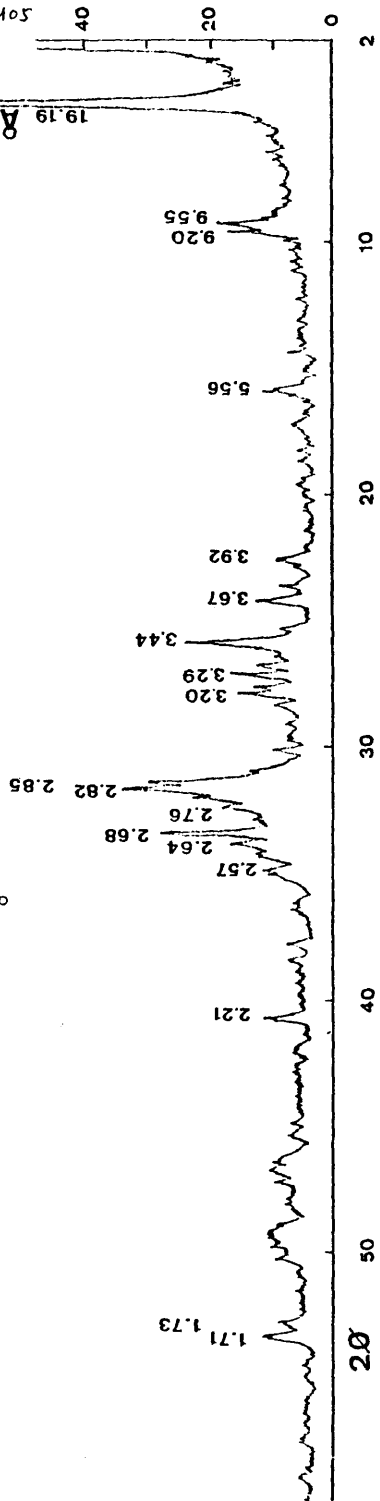


Figura 6.22. (a). HALITA (H), OCP, BRUSHITA (B).  
(Anillos). Gel activo pH<sub>0</sub> 8.

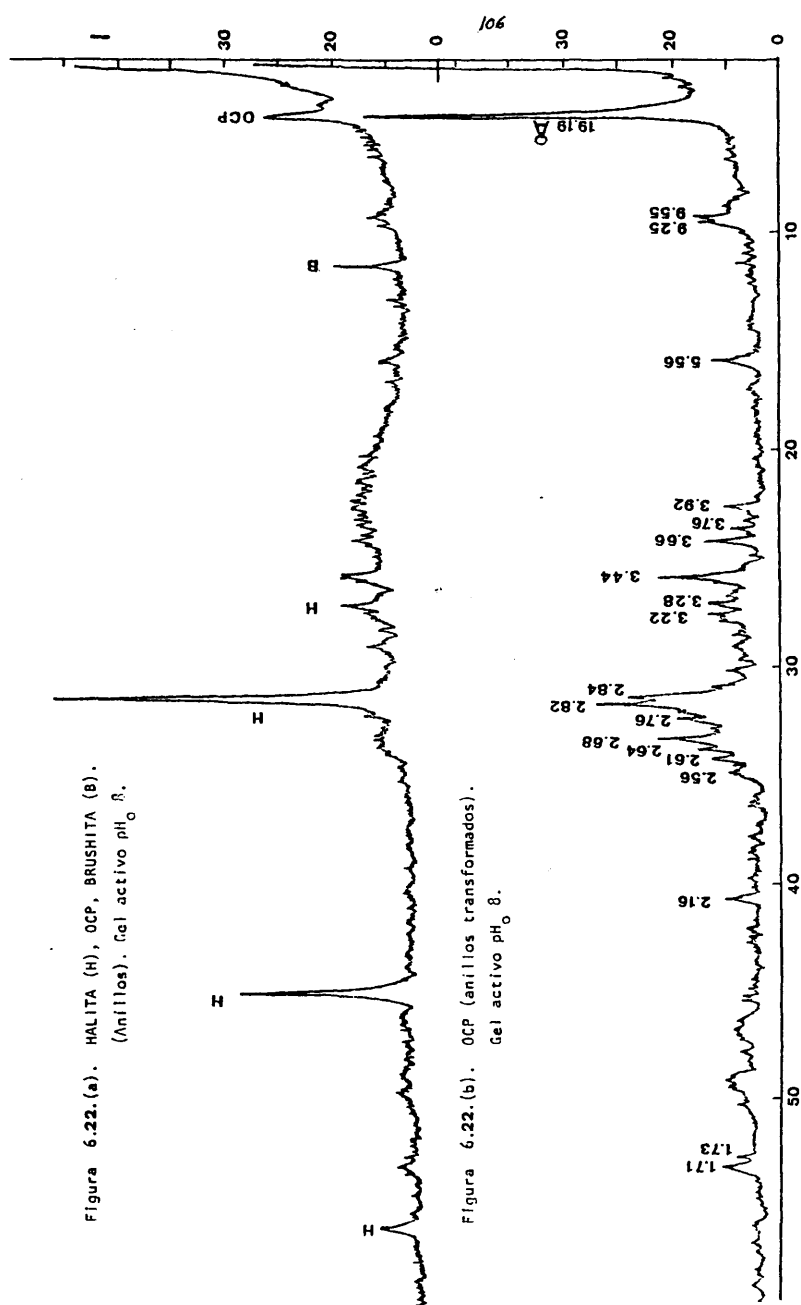
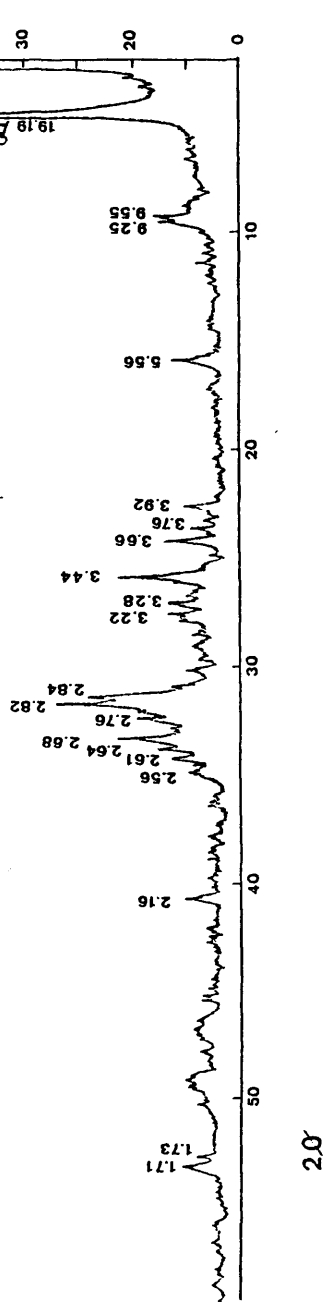


Figura 6.22. (b). OCP (anillos transformados).  
Gel activo pH<sub>0</sub> 8.



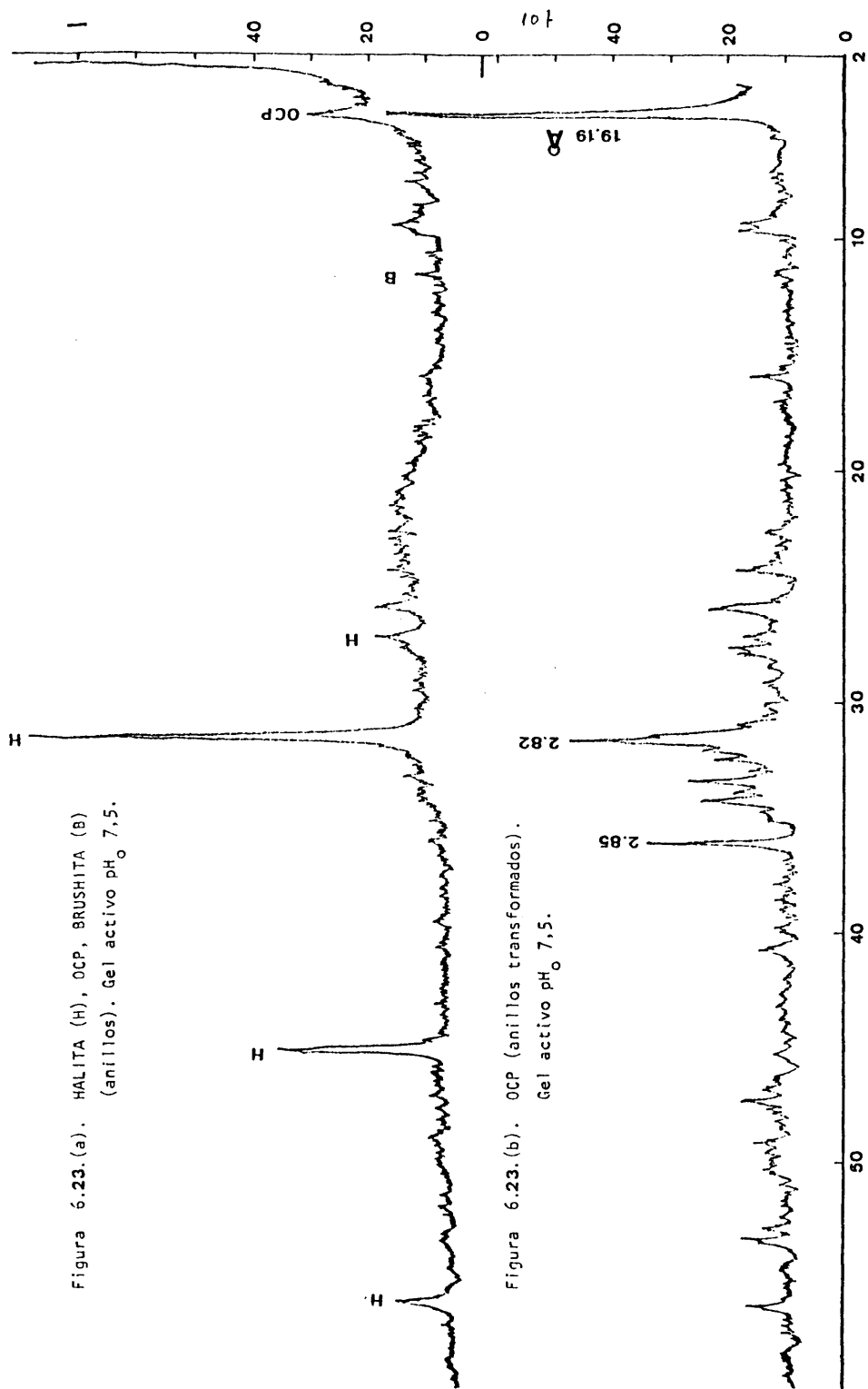


Figura 6.23.(a). HALITA (H), OCP, BRUSHITA (B) (anillos). Gel activo pH<sub>0</sub> 7,5.

Figura 6.23.(b). OCP (anillos transformados). Gel activo pH<sub>0</sub> 7,5.



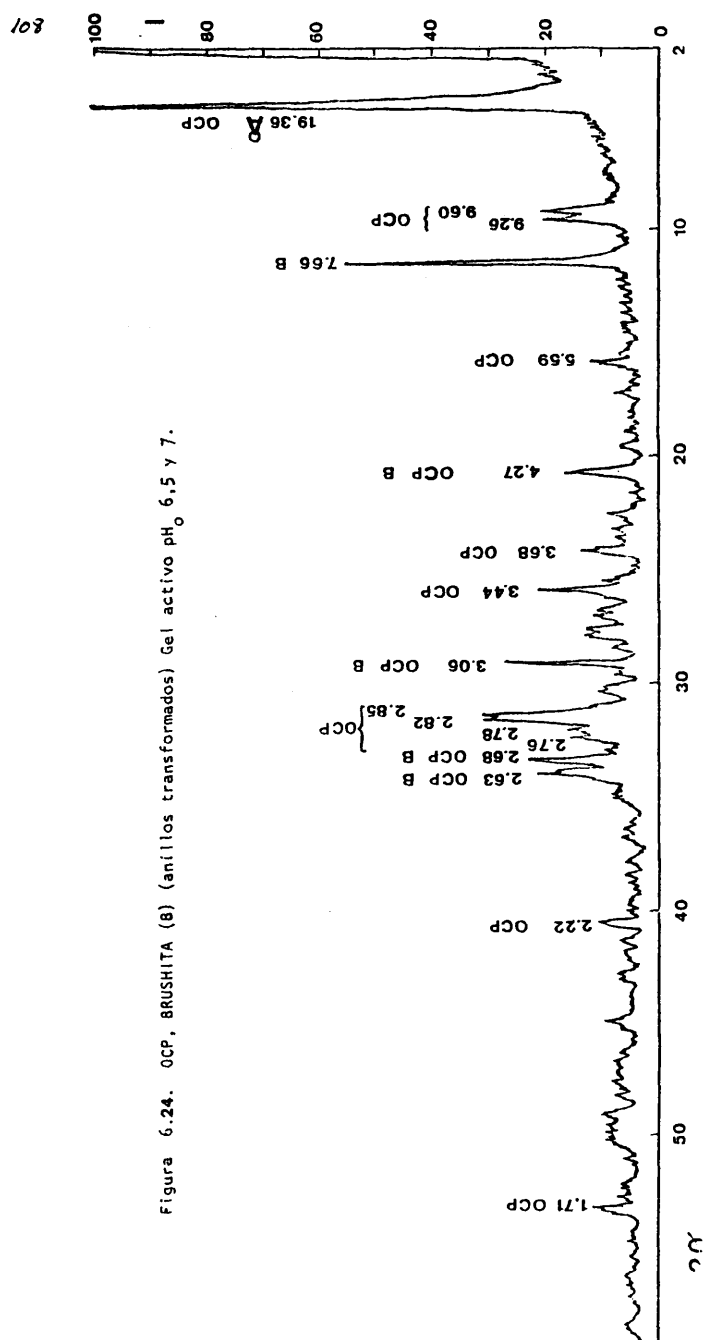


Figura 6.24. OCP, BRUSHITA (B) (anillos transformados) Gel activo pH<sub>0</sub> 6,5 y 7.

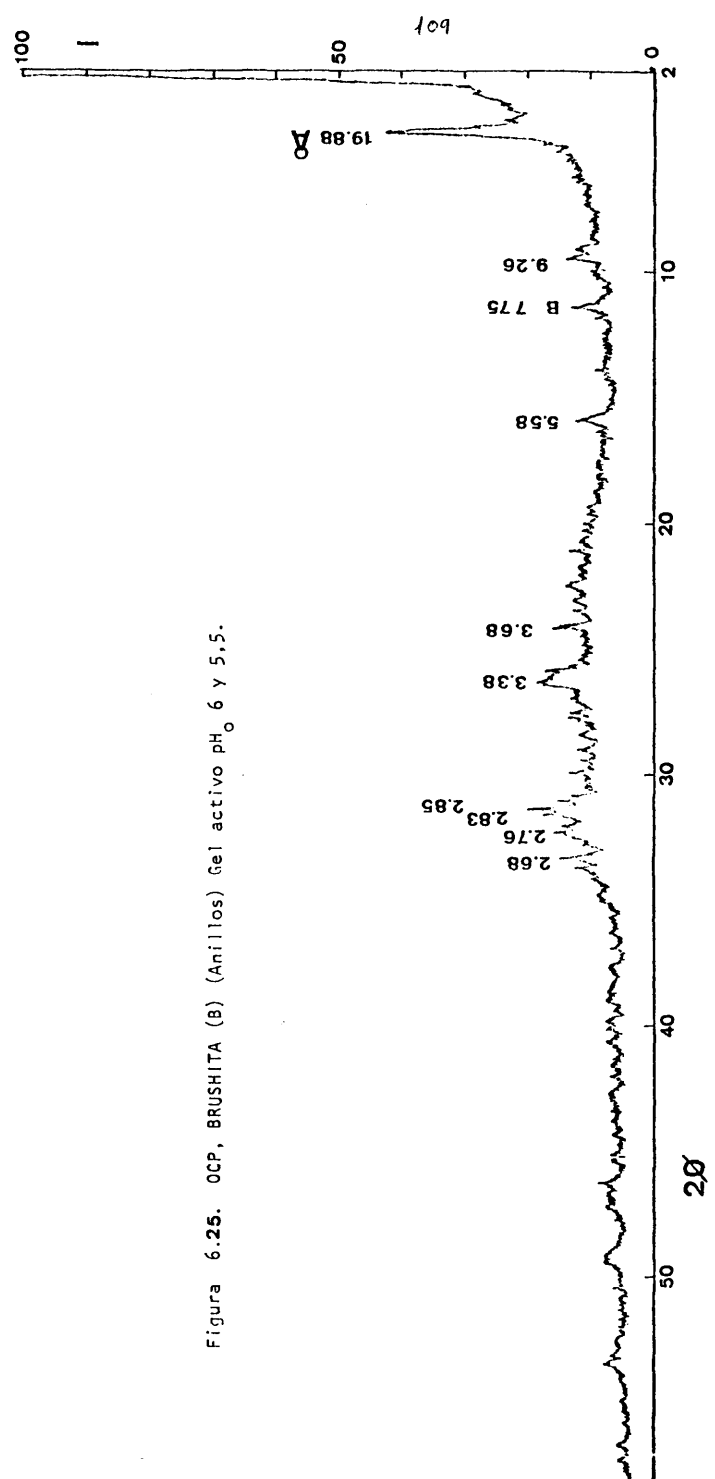


Figura 6.25. OCP, BRUSHITA (B) (Anillos) Gel activo pH<sub>0</sub> 6 y 5.5.

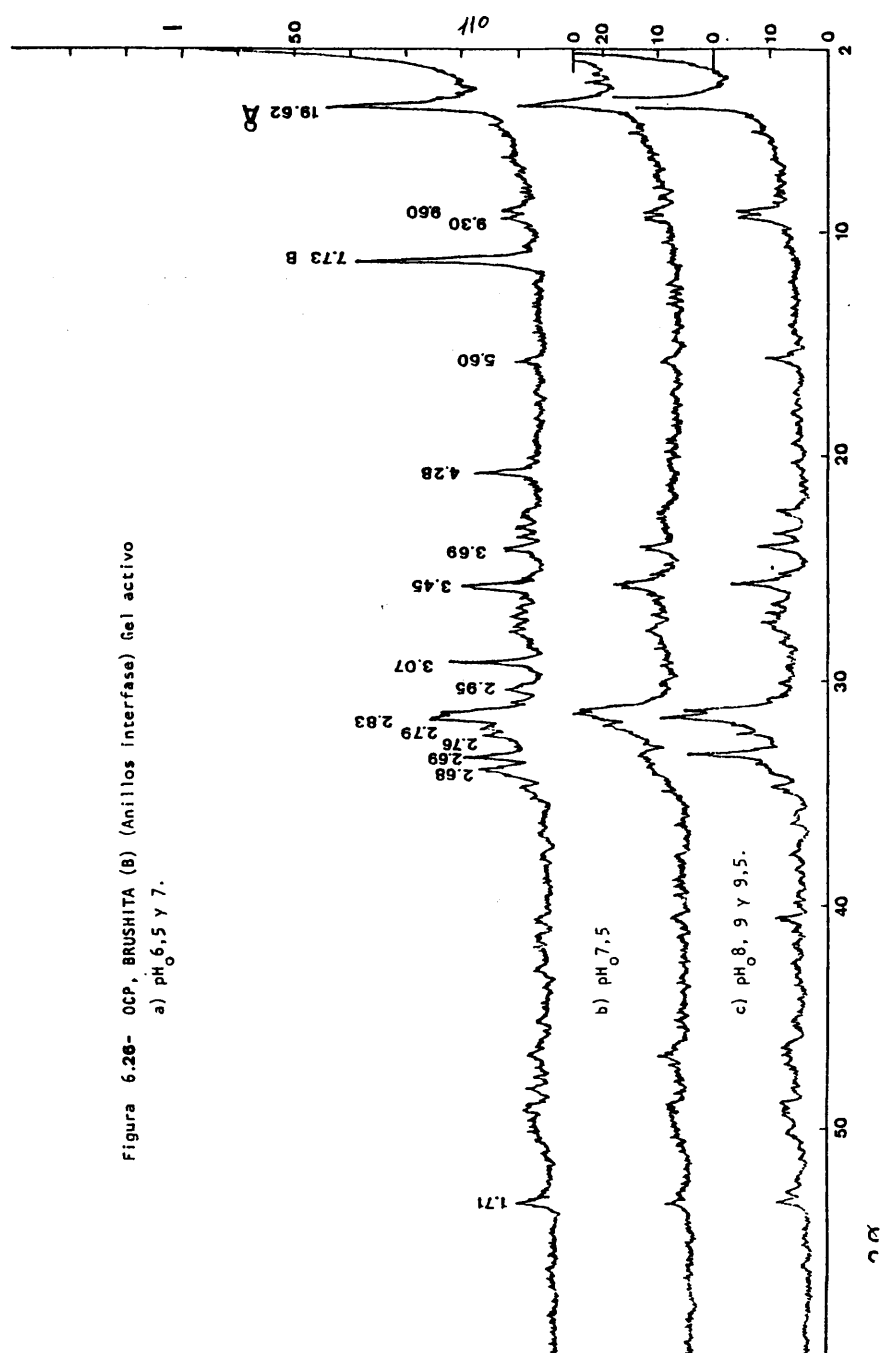


Figura 6.26- OCP, BRUSHITA (B) (Anillos Interfase) gel activo

a)  $\text{pH}_0$  6.5 y 7.

b)  $\text{pH}_0$  7.5

c)  $\text{pH}_0$  8.9 y 9.5.

Esferulitos - En todos los casos se obtiene octa-cálcico como principal componente (fig. 6.27 y 6.28).

La determinación de los espaciados reticulares en el caso de los haces de placas crecidos en  $\text{pH}_0$  9 fué realizada a partir del diagrama de la figura 6.29. Este se obtuvo en una cámara cilíndrica de radio 30 mm, manteniendo el agregado estacionario frente al haz de rayos X. Al tratarse de agregados de cristales dispuestos radialmente, el diagrama obtenido equivale a un diagrama de polvo. En la tabla 6.7 se muestran las medidas realizadas sobre dicho diagrama. Estas medidas se ajustan a los espaciados del fosfato octa-cálcico según ASTM n° 11 - 184.

Se realizaron asimismo análisis químicos de cada una de las especies obtenidas en los distintos  $\text{pH}_0$ , según los procedimientos descritos en el capítulo 5. En la tabla 6.8 se muestran los resultados de dichos análisis, así como el valor medio de la relación molar Ca/P obtenido para cada grupo de morfologías.

#### 6.2.1.4. EXPERIENCIAS REALIZADAS CON INDICADOR DE pH.

Para realizar estas experiencias preparamos tres series iguales de geles, con  $\text{pH}_0$  de 4 a 9,5, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.1. En cada serie se utilizó un indicador líquido de pH diferente:

- 1 - Para el intervalo de pH 0 - 5
- 2 - Para el intervalo de pH 4 - 10
- 3 - Para el intervalo de pH 9 - 13



Figura 6.27. - OCP (esferulitos y trozos de anillos). Gel activo pH<sub>0</sub> 9

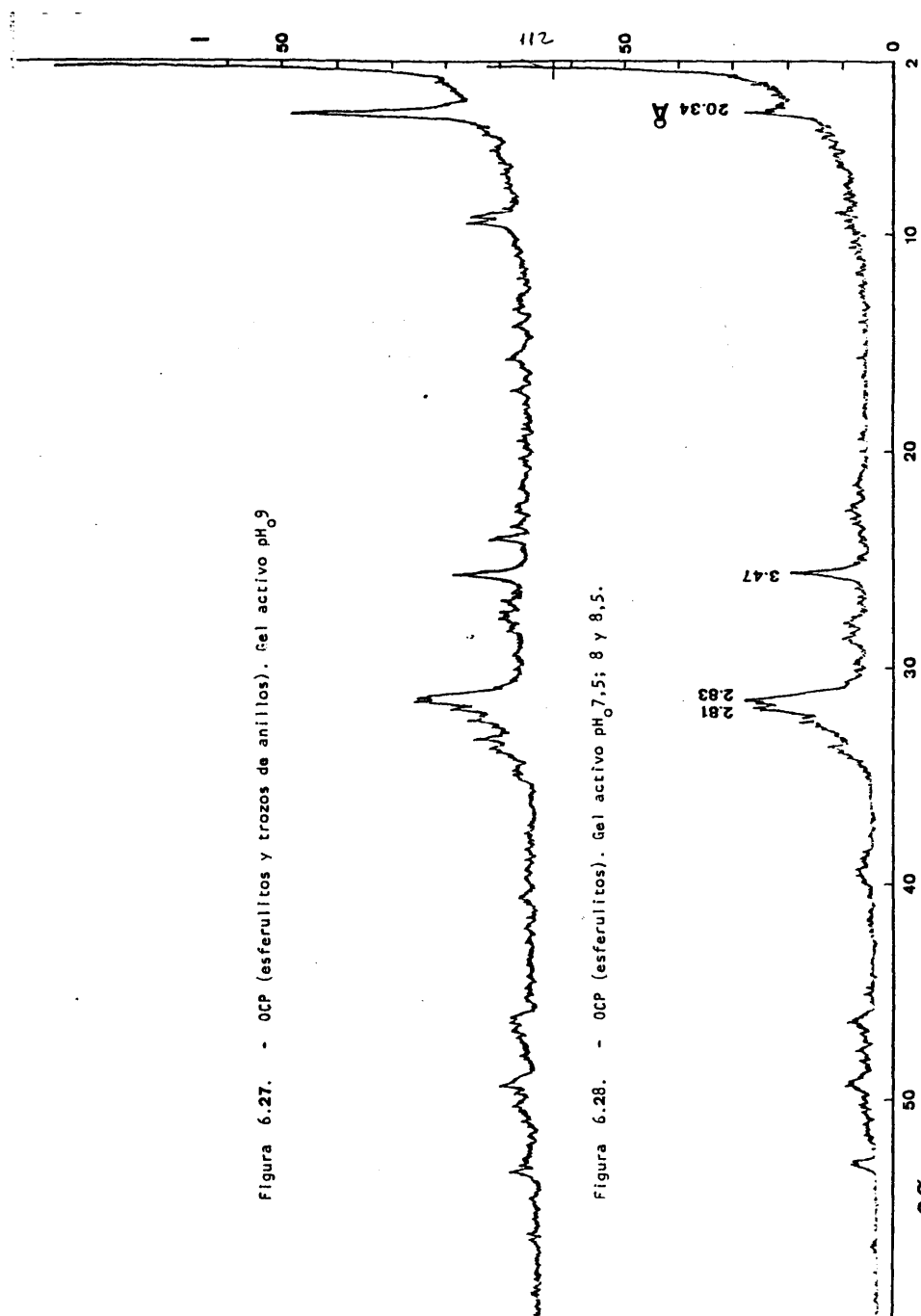


Figura 6.28. - OCP (esferulitos). Gel activo pH<sub>0</sub> 7.5; 8 y 8.5.

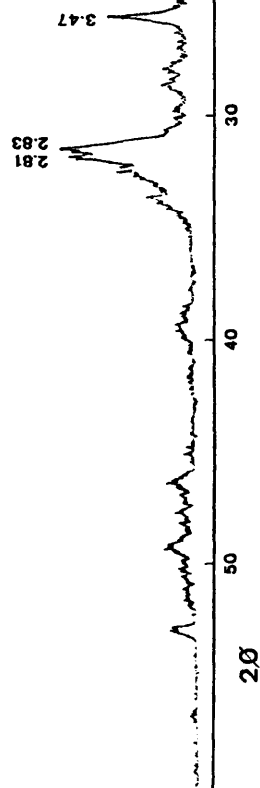




Figura 6.29. Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a los haces de placas crecidos a pH<sub>0</sub> 9, (2,5x).

TABLA 6.7. . . Espaciados calculados a partir del diagrama 6.29. . .

$d(\text{\AA})$
4,23
3,725
3,33
2,84
2,47

TABLA 6.8. Concentraciones de Ca y  $PO_4$ 

Muestra	pH <sub>o</sub>	% Ca	% $PO_4$	Ca/P *
Bandas	9,5	9,98	18,80	1,36
	9	17,00	27,62	
Anillos próximos a la interfase	9	32,51	58,11	1,27
	8,5	26,60	61,52	
	8	27,32	67,72	
	7,5	30,50	47,82	
	7	26,94	47,5	
	6,5	28,26	46,00	
Anillos transformados	9	24,60	55,00	1,21
	8,5	24,20	55,00	
	8	24,70	55,00	
	7,5	24,63	61,00	
	7	25,90	58,02	
	6,5	38,05	50,81	
	6	25,60	40,80	
Esferulitos	8,5	47,24	60,18	1,42
	8	24,71	63,55	
	7,5	24,00	55,00	
	7	41,60	51,90	
Brushita		18,53	55,00	0,8

\* Valores medios.

Al formarse el gel, éste adopta el color correspondiente a su pH inicial, controlado previamente con el pH metro y, una vez iniciado el proceso, este color va cambiando de acuerdo con los nuevos valores de pH alcanzados.

En la serie preparada con el indicador 2 pudimos observar las siguientes variaciones: en primer lugar, antes de iniciarse el proceso, el color de los geles se ajusta bien a la escala del indicador, mientras que por encima y por debajo de estos valores apenas se aprecian matices diferentes (fig. 6.30.a). Sin embargo, al poco de estar en contacto gel y reactivo y casi a la vez que se forma el primer anillo en los experimentos con  $pH_0$  6 a 9,5, aparece en la interfase un color rosa fuerte, característico de pH ácido (<5).

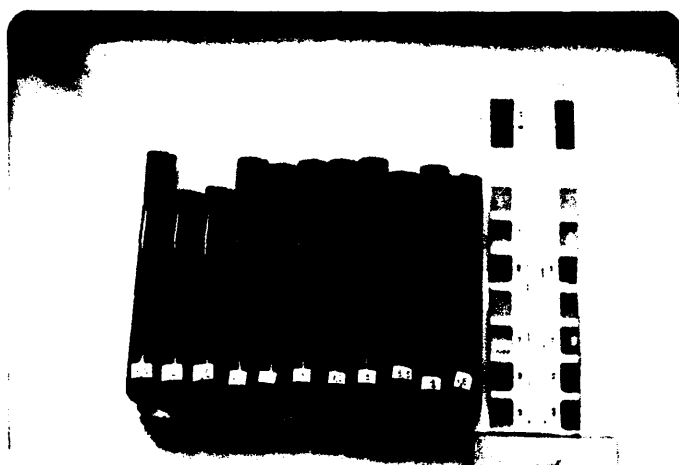
A partir de este momento, y a la vez que se desarrollan los distintos precipitados, el color del gel varía paulatinamente desde la interfase hacia la base de la columna de difusión, adoptando los colores correspondientes al intervalo entre  $pH < 5$  (rosa) y el pH inicial de cada experimento en cuestión. Este detalle se aprecia muy claramente en los tubos de gel con pH básicos de la figura 6.30.b. Es decir, los colores característicos de dicho intervalo "descienden" a lo largo de la columna de gel y van desapareciendo por su base hasta quedar finalmente ( $t_f=60$  días) como se muestra en la figura 6.30.c, donde podemos observar como los geles de  $pH_0$  entre 4 y 6,5 tienen un pH final inferior o igual a 5 y los tubos de  $pH_0$  7 a 9,5 presentan los colores característicos de:

$pH_0$  7 : intervalo de pH final entre <5 a 6

$pH_0$  7,5 : intervalo de pH final entre <5 a 7

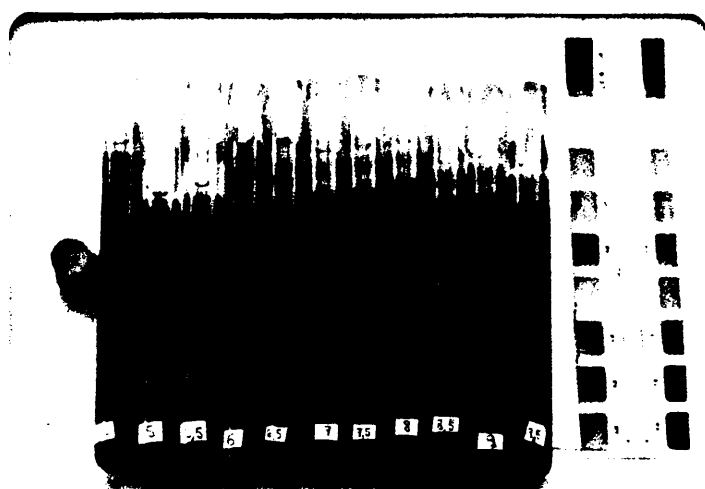
$pH_0$  8 : intervalo de pH final entre <5 a 8



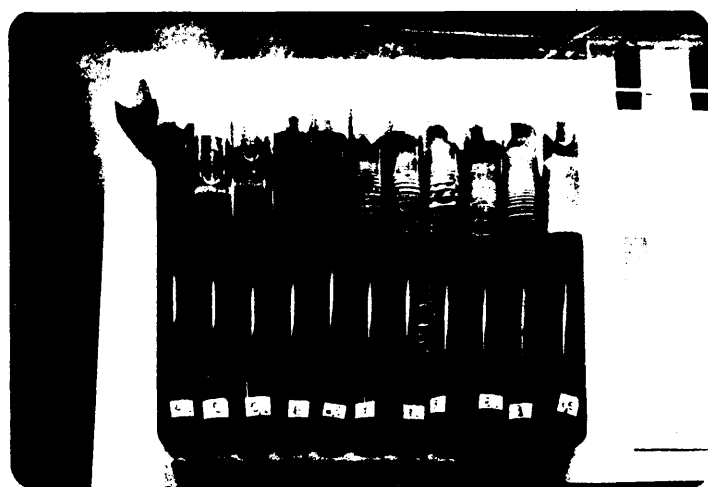


a

Figura 6.30. Variaciones sufridas por el  $\text{pH}_0$  del gel activo durante el desarrollo de los precipitados. (rosa: pH ácido, violeta: pH básico). a:  $\text{pH}_0$  de los geles.



b



c

Figura 6.30 (cont.). b: a los dos días, c: a los treinta días.

$\text{pH}_0$  8,5 : intervalo de pH final entre <5 a 8,5

$\text{pH}_0$  9 : intervalo de pH final entre <5 a 9

$\text{pH}_0$  9,5 : intervalo de pH final entre <5 a 9,5

Es interesante destacar además la relación existente entre estas variaciones del pH inicial y la formación de los distintos precipitados. Así, en las experiencias realizadas con geles de  $\text{pH}_0$  entre 6 y 9,5, los anillos se desarrollan en las etapas iniciales, algo más deprisa que el color correspondiente al  $\text{pH} < 5$ , mientras que los cristales de brushita crecen en las zonas donde previamente se ha intensificado dicho color.

En la serie preparada con el indicador 1 también se observa como el  $\text{pH}_0$  del gel se hace más ácido a medida que transcurre el proceso. En la serie preparada con el indicador 3 no se observa ninguna variación, como era de esperar.



#### 6.2.2. GEL INERTE.

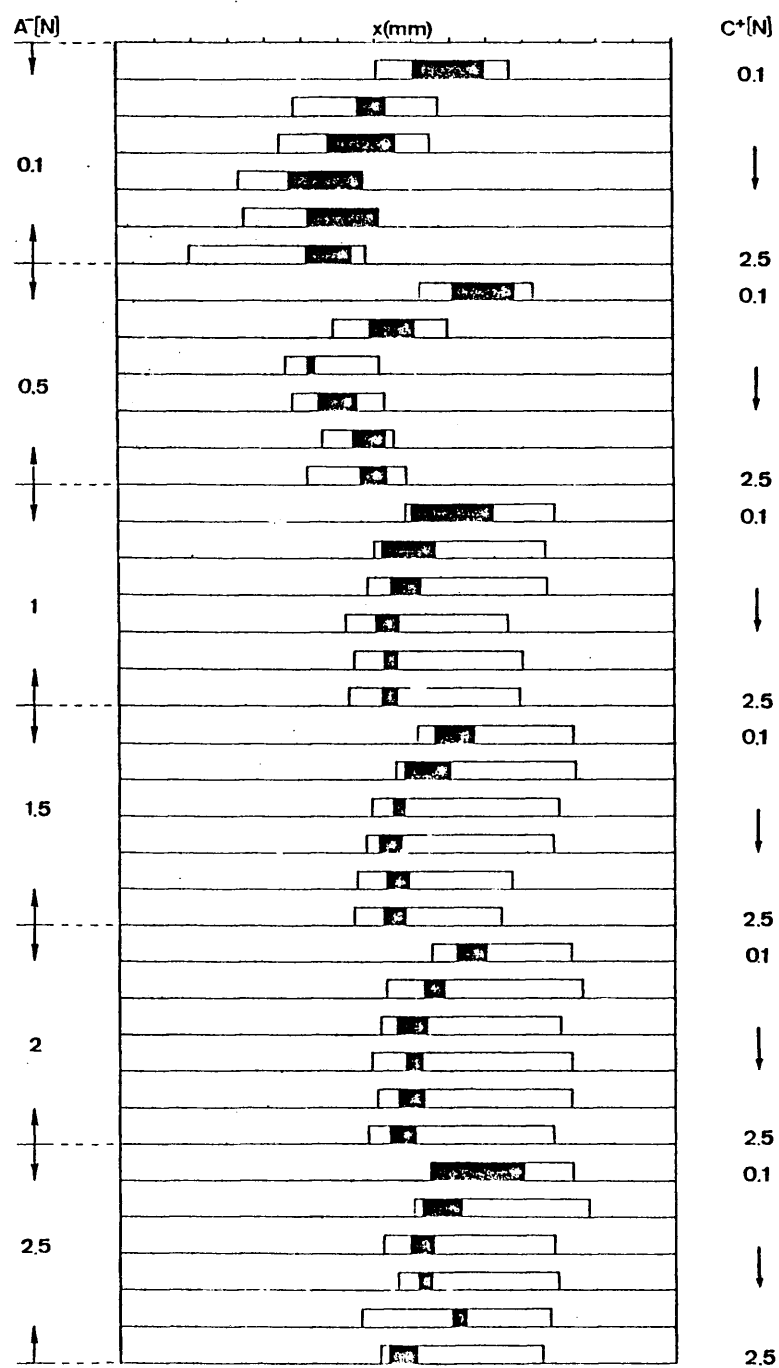
$\text{pH}_0$  8 : En primer lugar precipitan unas bandas de aspecto lechoso y anchura variable, que se sitúan en la mitad del tubo más próxima al reactivo de menor concentración. (fig. 6.31). En la figura 6.32 podemos observar como los tiempos máximos de aparición corresponden a aquellos experimentos en los que la concentración de alguno de los reactivos fué 0,1 N.

Durante el proceso de crecimiento se van desarrollando anillos de Liesegang a partir de la banda inicial, avanzando por regla general a ambos lados de ella, como se puede apreciar en la figura 6.31, donde se representan además de la posición y anchura del primer precipitado, la extensión alcanzada por los anillos a los sesenta días de iniciar el experimento.

Figura 6.31. GEL INERTE  $\text{pH}_0=8$ .

119

-  Situación del primer precipitado.  
 Posición final de la zona de reacción.



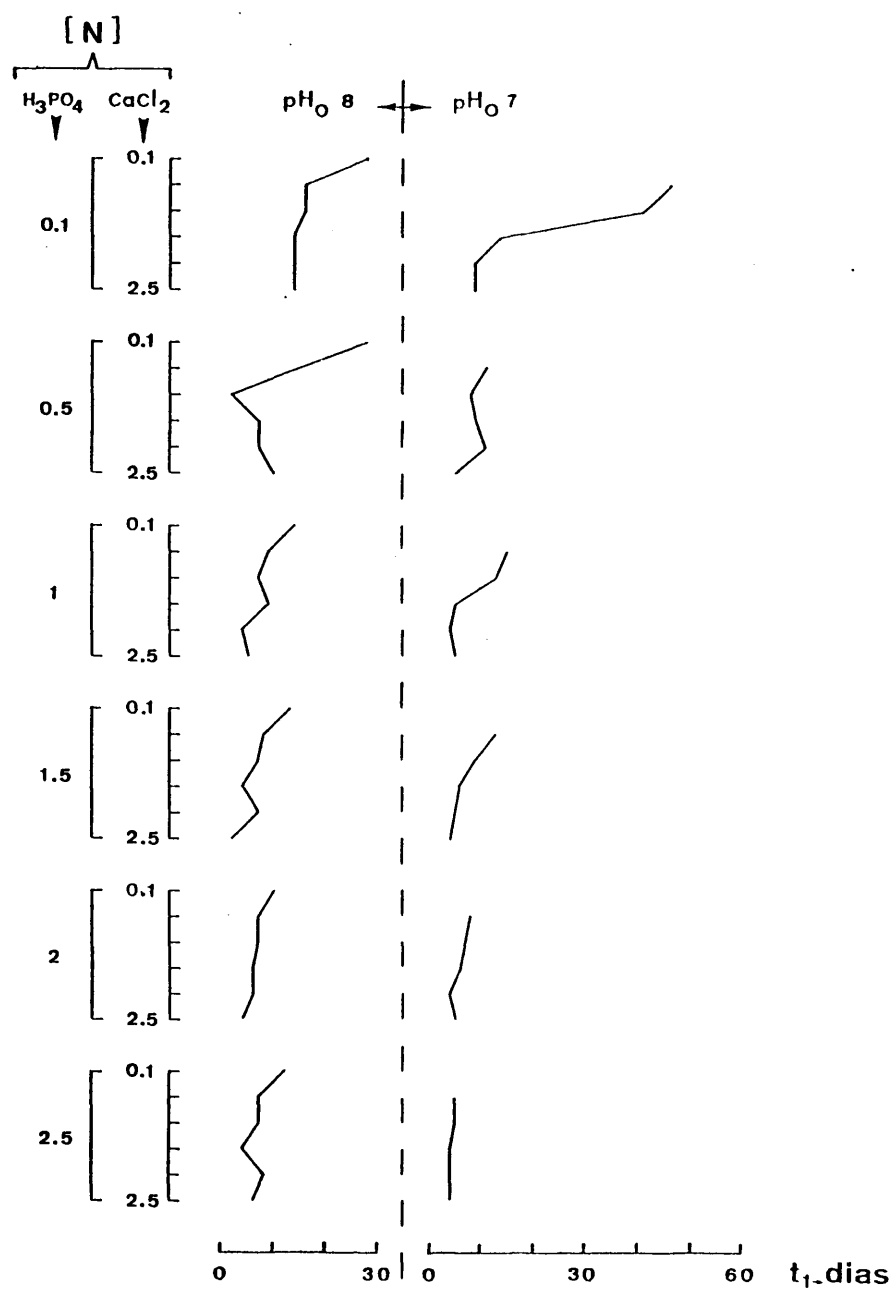


Figura 6.32. TIEMPO DE FORMACION DEL PRIMER PRECIPITADO EN GEL INERTE. ( $t_1$ ).

La figura 6.33 muestra el aspecto que presentan la mayoría de los tubos una vez transcurrido este tiempo.

En este período, se forman además otros precipitados:

dos:

- Cristales romboédricos de calcita (M. Prieto et al. 1981) o combinaciones de romboedro y prisma hexagonal, que a menudo presentan caras curvas (fig. 6.34).
- Cristales tabulares con forma romboidal, a menudo maclados, que fueron identificados mediante difracción de rayos X como brushita (fig. 6.35).

Una vez finalizado el experimento todos los tubos presentan uno u otro tipo de cristales, y ocasionalmente en I-8-23, I-8-28, I-8-34 e I-8-36, coexisten ambos.

El diagrama de difracción de rayos X de los anillos, muestra las reflexiones y banda características del gel.

-pH<sub>o</sub> 7 - El primer precipitado puede ser de dos tipos:

- a) Una franja blanca translúcida, de anchura variable, que es el caso más general.
- b) Un anillo de Liesegang cuando la concentración del anión es alta.

Se sitúa siempre en la mitad del tubo más próxima a la rama del catión, aproximándose más a él a medida que este disminuye su concentración (fig. 6.36).

En la figura 6.32 podemos comprobar como el tiempo de formación aumenta a medida que disminuyen las concentraciones de los reactivos.



Figura 6.33. Anillos de Liesegang precipitados en gel inerte,  $\text{pH}_0=8$ .



Figura 6.34. Cristales de calcita precipitados en gel inerte,  $\text{pH}_0=8$ . (12x).

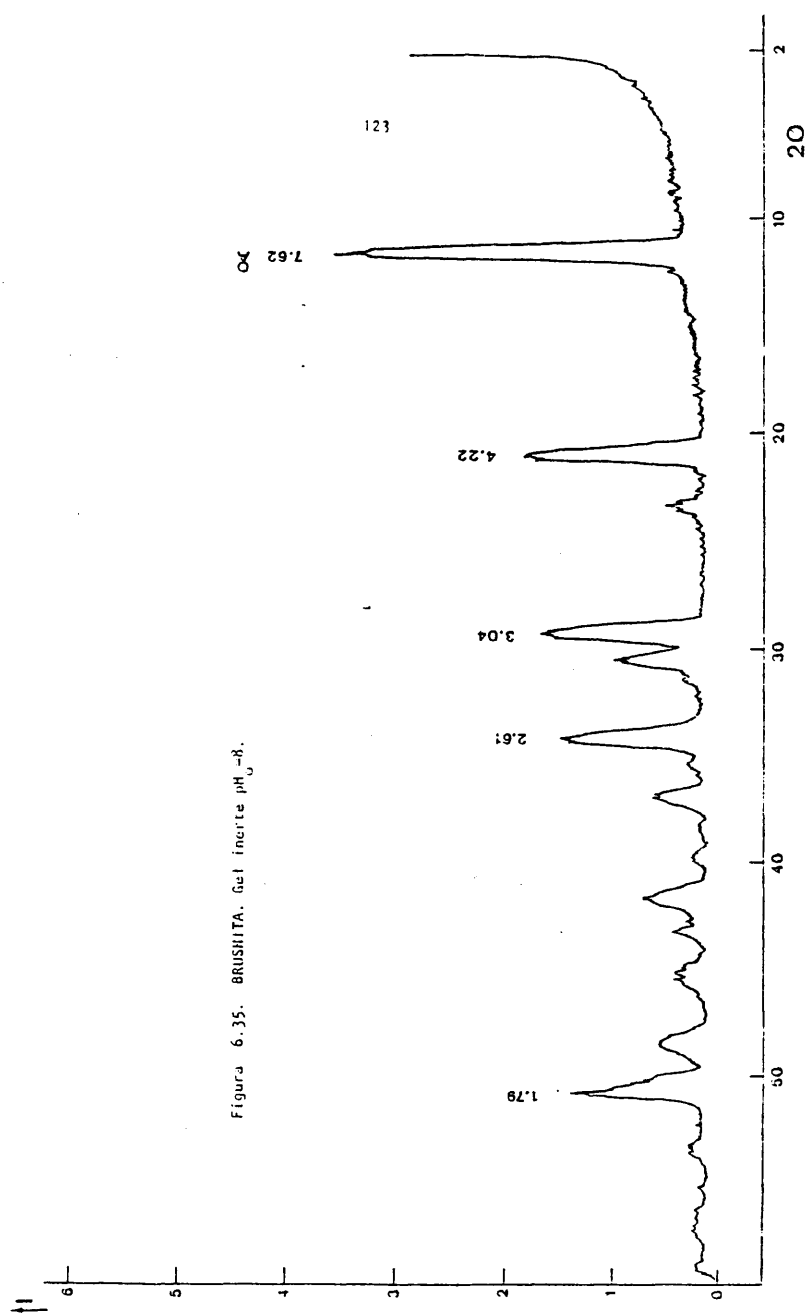




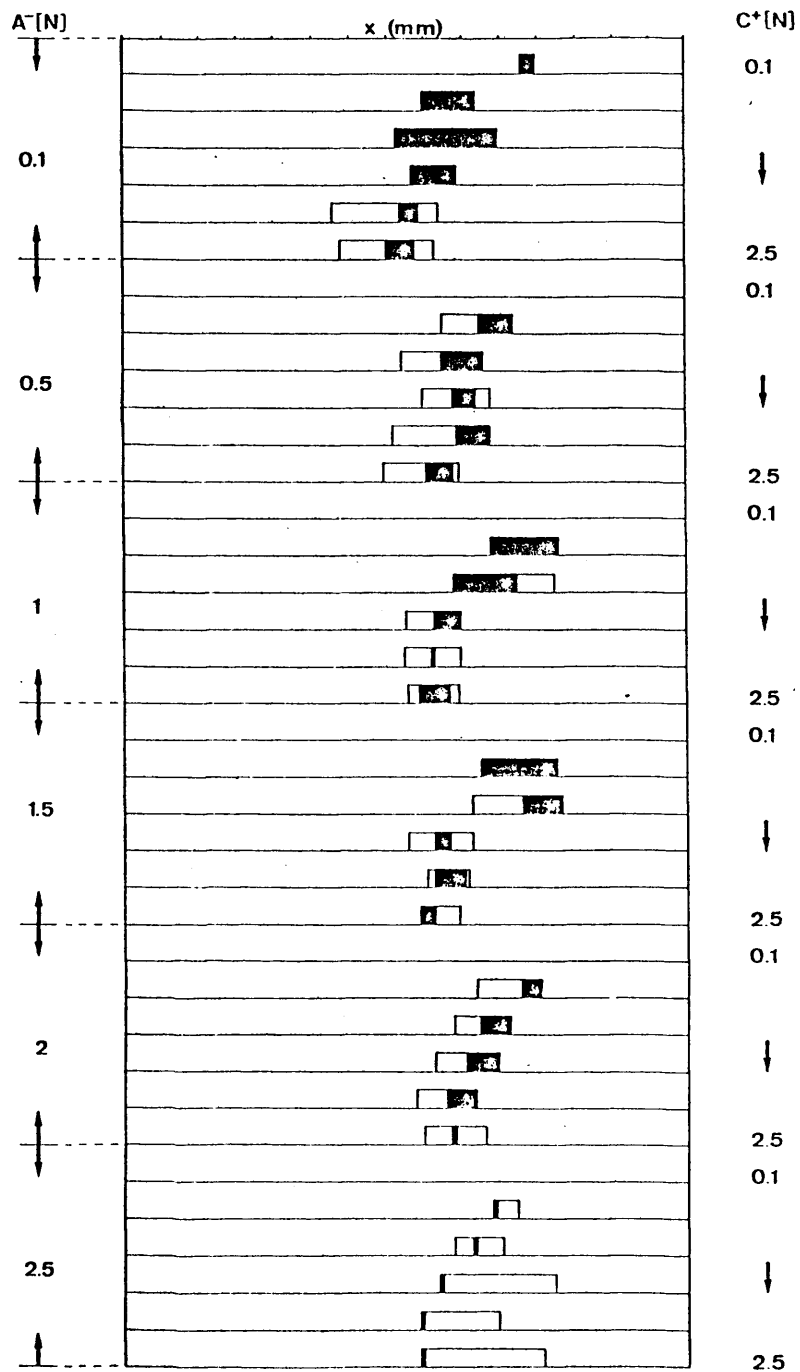
Figura 6.35. BRUSHITA. Gel inerte pH<sub>0</sub>-8.



Figura 6.36. GEL INERTE  $pH_o=7$ .

12h

-  Situación del primer precipitado.  
 Posición final de la zona de reacción.



tivos que se combinan. Incluso, en la mayoría de los experimentos realizados - con  $\text{CaCl}_2$  0,1N no se forma ningún precipitado durante los primeros 60 días.

Durante el proceso de crecimiento, la zona de reac  
ción inicial avanza hacia el catión en forma de nuevos anillos y hacia el anión en forma de esferulitos (fig. 6.36). Apoyados en las observaciones realizadas, tanto directamente como bajo lupa binocular y microscopio óptico de transmisión, hemos podido diferenciar las siguientes etapas (fig. 6.37).

$t_1$  : Se forma el primer precipitado: a) ó b).

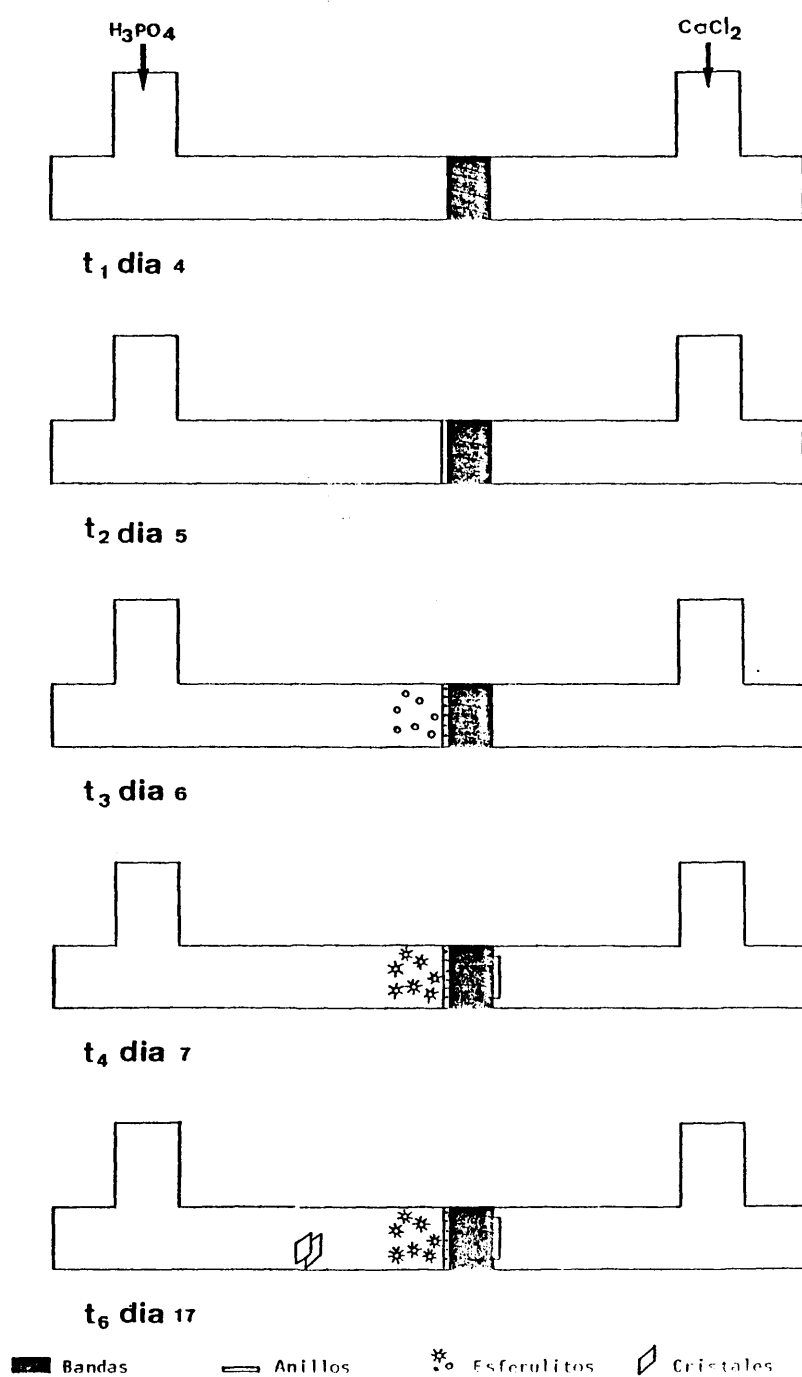
$t_2$  : Si el precipitado inicial ha sido una franja blanca se constituye un anillo en su extremo más próximo al anión. Si lo primero en formarse - fué un anillo, se desarrolla a partir del él una franja blanca que se extiende hacia la rama del catión.

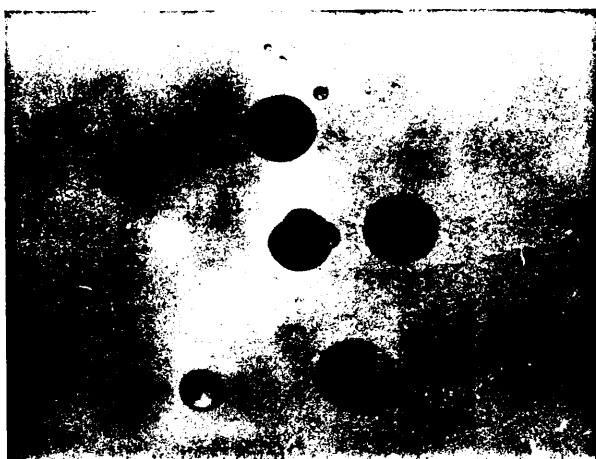
$t_3$  : Situadas entre el anillo y la rama que contiene al anión apare  
cen numerosas esferas translúcidas, de tamaño variable, aunque lo más frecuente es que su diámetro oscile entre 0,5 y 1 mm. Esta peculiaridad nos ha permitido observar bajo microscopía óptica algunos estados de su evolución en su - propio medio de crecimiento.

Inicialmente, suelen presentar una superficie lim  
pia o a veces con varios anillos concéntricos (fig. 6.38 y 6.39). Entre nícoles cruzados muestran cruces de Malta.

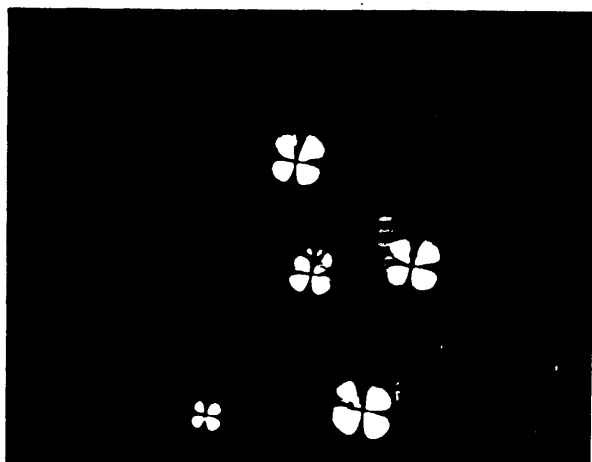
A su vez, se ha podido observar como el interior - del anillo se reorganiza en esferas, cuyo tamaño aumenta progresivamente hacia la rama del anión.

Figura 6.37. DESARROLLO Y ESTADO FINAL DE LA ZONA DE REACCION. Exp. I-7-29.





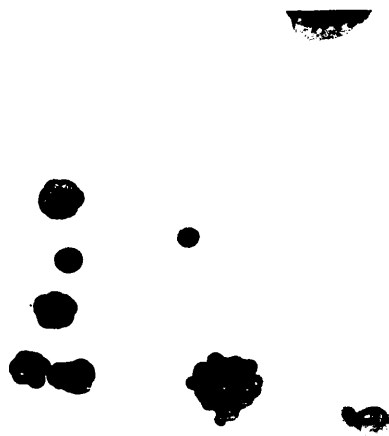
a



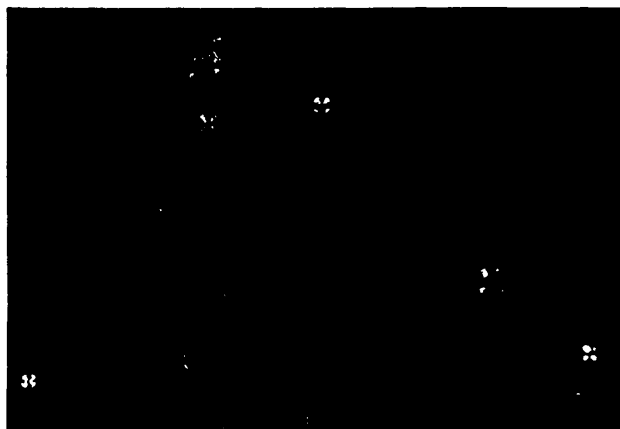
b

Figura 6.38.a: Núcleos precursores de los esferulitos. b: observados entre nicoles cruzados. (G.I.,  $\text{pH}_0=7$ ). (25x).

128



a

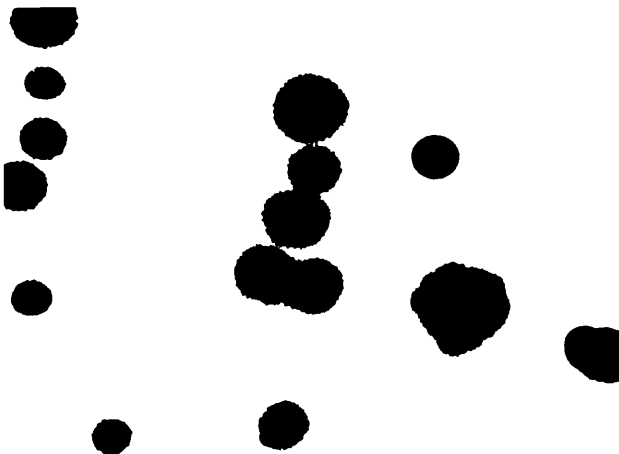


b

Figura 6.39. Algunas etapas en la evolución de los esferulitos. a: estado inicial ( $t_3$ ), b: observados entre nícoles cruzados. (25x).



c



d

Figura 6.39. (cont.). c: cristales aciculares crecidos sobre los núcleos precursores, observados entre nícoles cruzados ( $t_4$ ), d: verdaderos esferulitos ( $t_5$ ). (25x).

$t_4$  : Se forma un segundo anillo de Liesegang que limita la franja blanca en su extremo más próximo a la rama del catión. Este anillo tiene un diámetro inferior al del interior del tubo.

Las esferas observadas en  $t_3$  presentan una corteza superficial de pequeñas acículas. Entre nícoles cruzados se siguen observando fenómenos de interferencia (fig. 6.39.c).

$t_5$  : Los cristalitos aciculares que recubrían a las esferas han ido incrementando gradualmente su tamaño hasta constituir un verdadero esferulito, formado por finos cristales aciculares con ordenación radial (fig. 6.39.d). Por efecto de este crecimiento, las cruces de Malta observadas entre nícoles cruzados, se han ido oscureciendo hasta dejar de verse.

Cuando los núcleos iniciales están muy próximos, el crecimiento de las acículas hace que se anastomosén, dando lugar a formas arracimadas y cadenas irregulares.

En algunas ocasiones el núcleo inicial se forma pegado a la pared interior del tubo y entonces sólo se forma medio esferulito pudiéndose observar como el núcleo no varía de tamaño durante el proceso del crecimiento. En la figura 6.40 se muestra el estado final que presentan estos semiesferulitos.

$t_6$  : Crecen cristales tabulares con forma romboidal, a menudo maciados, en la mitad del tubo en U más próxima a la rama del anión.

$t_f$  : 60 días. En la figura 6.41. se muestra el estado final de un experimento con las tres fases precipitadas.

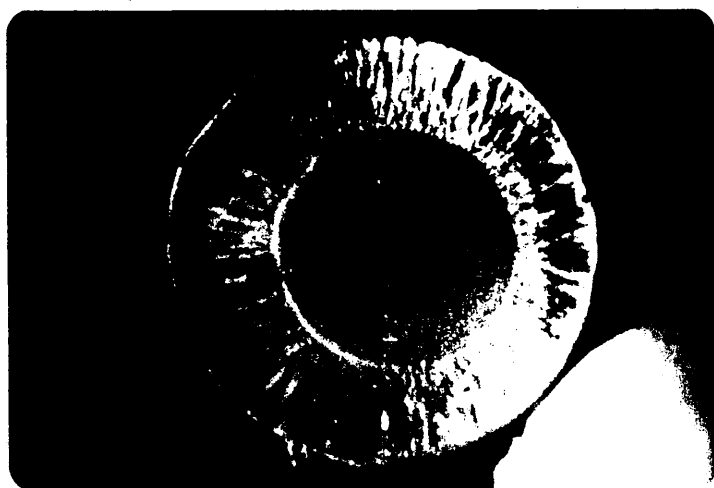


Figura 6.40. Semiesferulito formado sobre la pared interior del tubo en U. En el se puede observar su núcleo inicial (G.I.  $\text{pH}_0=7$ ). (50x)

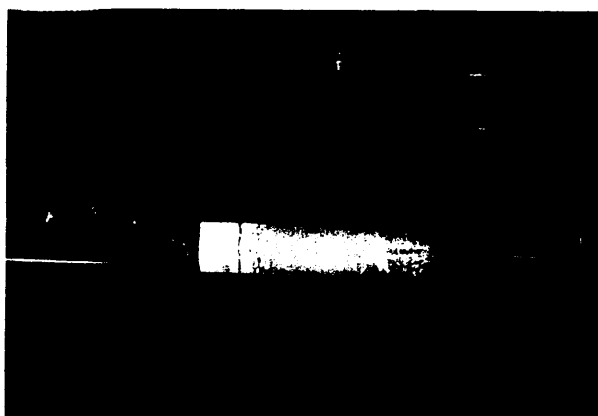


Figura 6.41. Estado final de un experimento en el que han precipitado - anillos, esferulitos y cristales.



En la figura 6.42 se muestran los esferulitos y un anillo transformado en esferulitos, que han sido extraídos del gel y observados bajo lupa binocular.

Los diagramas de difracción realizados en anillos y esferulitos muestran las reflexiones características del fosfato octacálcico (fig. 6.43 y 6.44). Se realizó asimismo el diagrama de difracción de las esferas translúcidas formadas en  $t_3$ , aplicando los métodos de cristal único, Laue y giratorio, y no se obtuvo ninguna reflexión (García Ruiz et al. 1981).

-pH<sub>0</sub> 6 - Entre 20 y 80 días después de preparar los experimentos se observan esferas translúcidas que evolucionan de manera similar a las ya descritas en pH<sub>0</sub> 7.

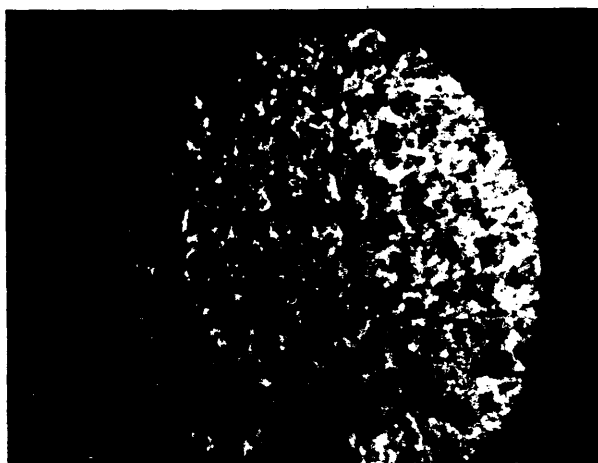
Una de las experiencias realizadas se preparó en un cristallizador especial, consistente en un tubo en U de grandes dimensiones (fig. 6.45) y se siguió su evolución durante algo más de tres años.

El primer precipitado se observó a los seis meses de iniciar el experimento y consistió en unos grandes esferulitos, situados en la rama del tubo más próxima al catión (fig. 6.45). A partir de este momento y durante más de un año y medio seguimos observando este proceso, aunque dada su larga duración no pudimos detallar exactamente el tiempo de aparición de cada nueva especie.

El siguiente precipitado que observamos fueron también unos agregados esferulíticos, situados esta vez en la interfase gel-catión. Dichos agregados se extrajeron cuidadosamente del gel para fotografiarlos (fig. 6.46) y realizar su diagrama de difracción de rayos X que fué interpretado como de fosfato octacálcico, igual que en todos los casos anteriores.



a



b

Figura. 6.42,a: esferulitos (13x), b: anillo transformado en esferulitos. (11x).

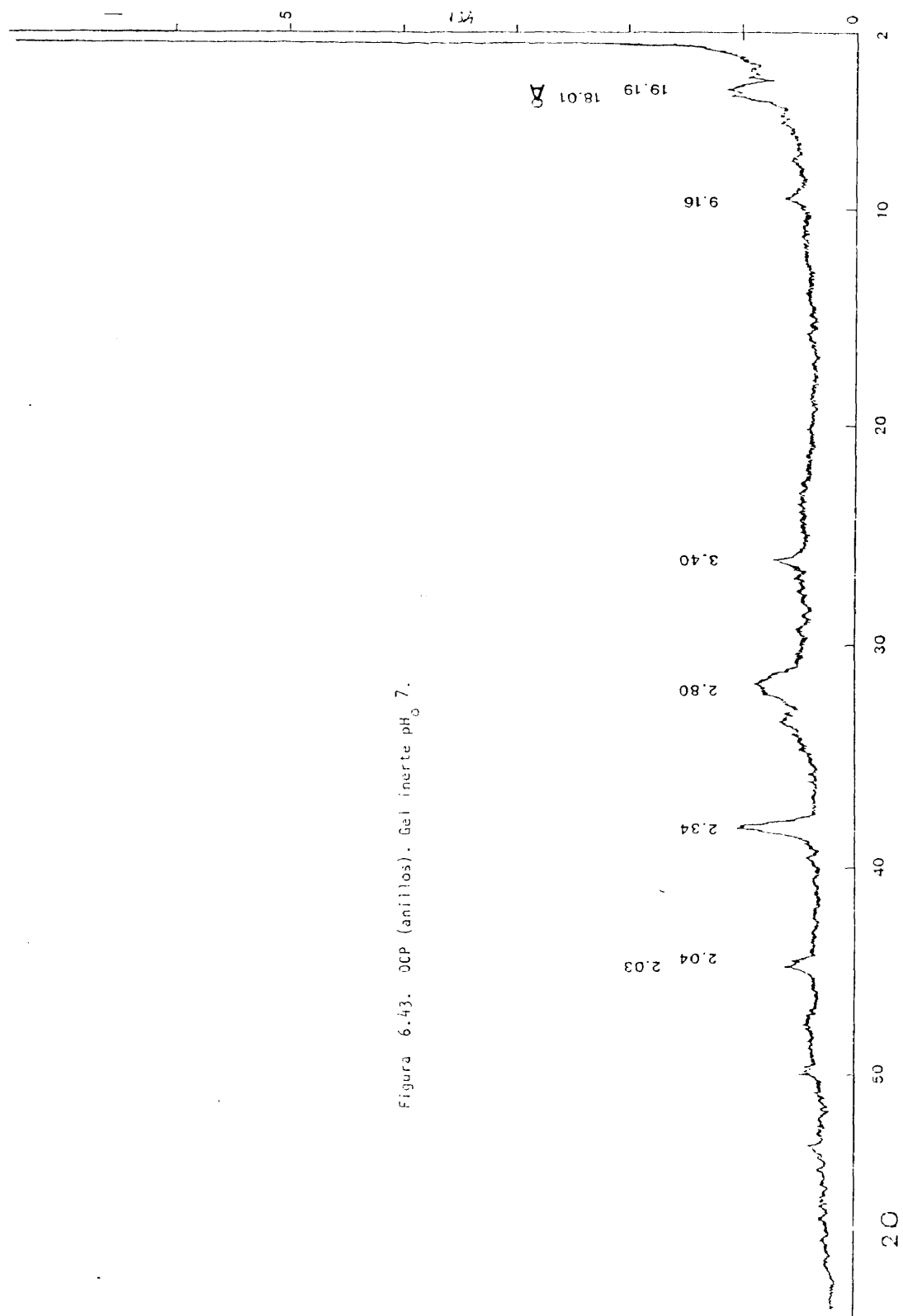


Figura 6.43. DCP (anillos). Gel inerte pH<sub>0</sub> 7.

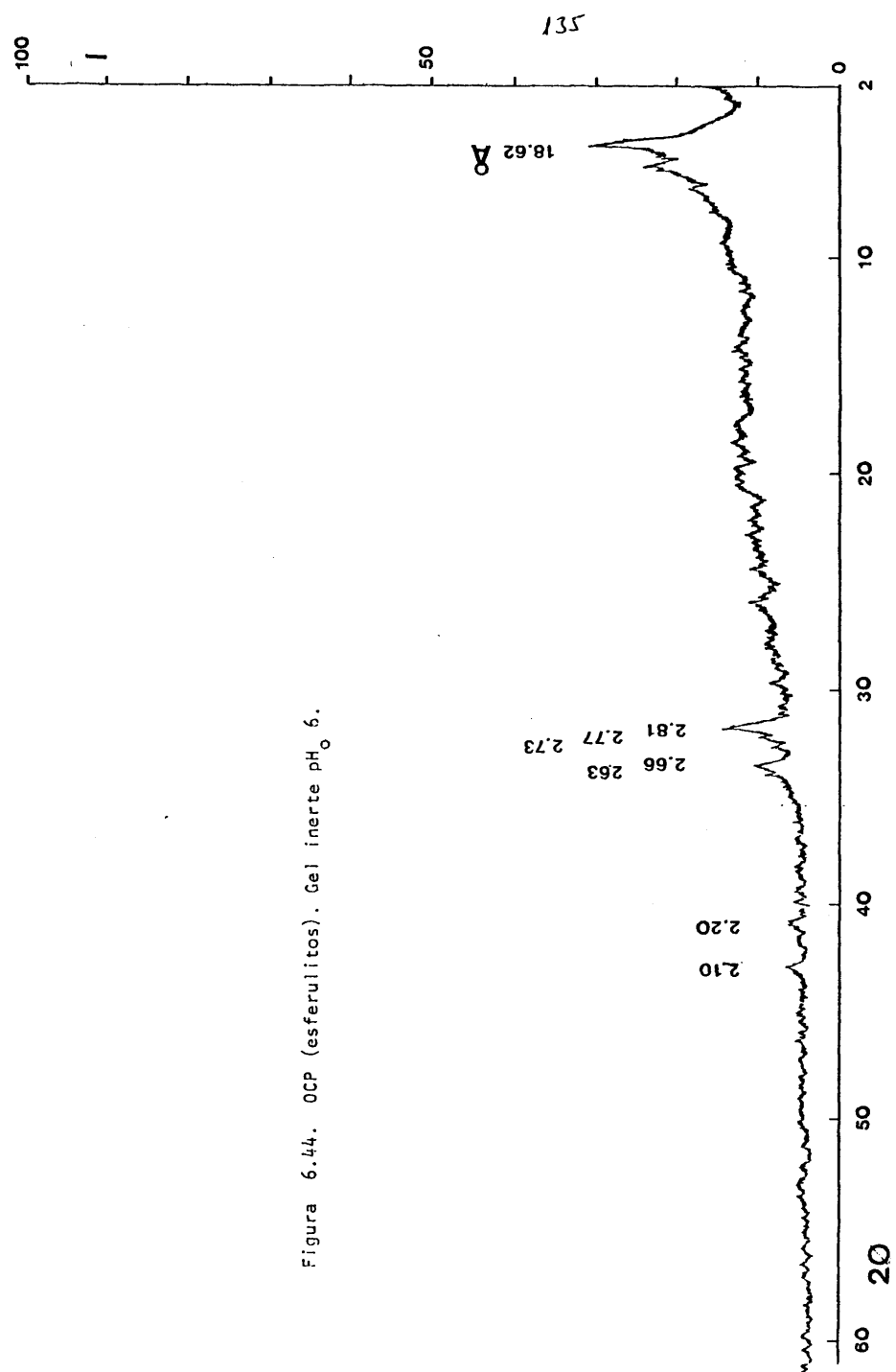


Figura 6.44. OCP (esferulitos). Gel inerte pH<sub>0</sub> 6.

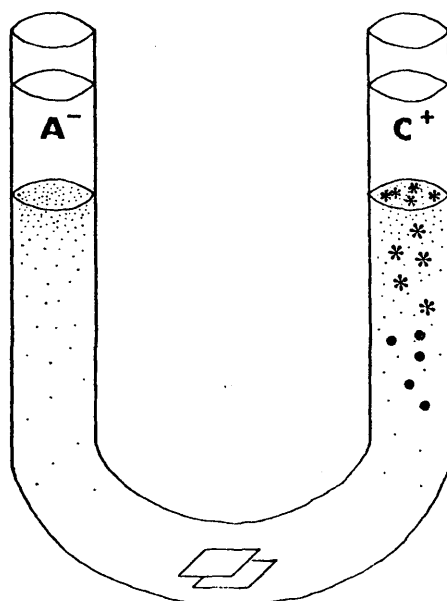


Figura 6.45. ESQUEMA DE TUBO EN U, (G.I.,  $pH_o$  6), (0,5x).



Cristales de brushita.



Esferulitos de OCP.



Núcleos "seudoesferulíticos" de OCP  
"precursor".

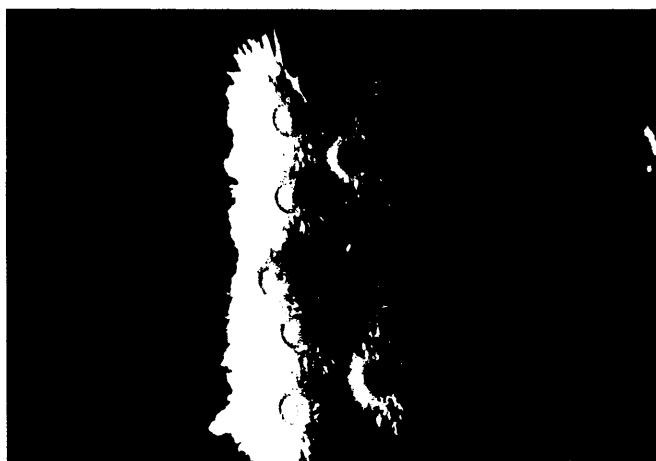


Figura 6.46. Semiesferulitos precipitados en la interfase gel- $\text{CaCl}_2$  (G.l.  $\text{pH}_0=6$ ). (20x).

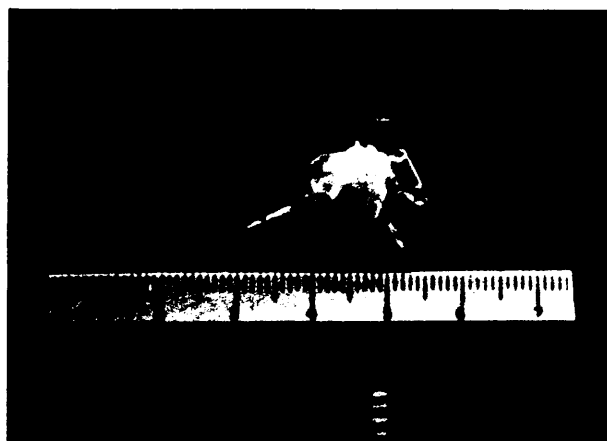


Figura 6.47. Macla de brushita, (G.l.  $\text{pH}_0=6$ ).

Posteriormente empezaron a crecer cristales de - brushita, dos maclas de placas romboidales. Una de ellas, la más grande conseguida hasta ahora, posee una placa de 1,5 cm de largo (fig. 6.47).

Finalmente, después de aproximadamente dos años, observamos por debajo de los esferulitos que constituían el primer precipitado (fig. 6.45) una serie de esferas translúcidas, semejantes a las ya descritas - anteriormente como precursoras de los esferulitos, que sin embargo en este caso se mantuvieron sin mostrar variación alguna durante otro año.

Al cabo de este tiempo recogimos todas las especies obtenidas.

El examen microscópico de las esferas translúcidas citadas antes nos ha permitido apreciar en ellas las siguientes peculiaridades:

-Todas ellas presentan en su centro una especie de núcleo sin morfología definida, que se muestra en la figura 6.48, y una textura en capas concéntricas.

-Con nícoles cruzados se observan muy bien la cruz de Malta y una secuencia - anómala de colores de interferencia propia de agregados esferulíticos, además de cierta ordenación radial, que es más evidente en las capas superficiales y en las proximidades de las ramas de la cruz (fig. 6.49).

-pH <sub>o</sub> 4,7 - No se forma ningún precipitado.

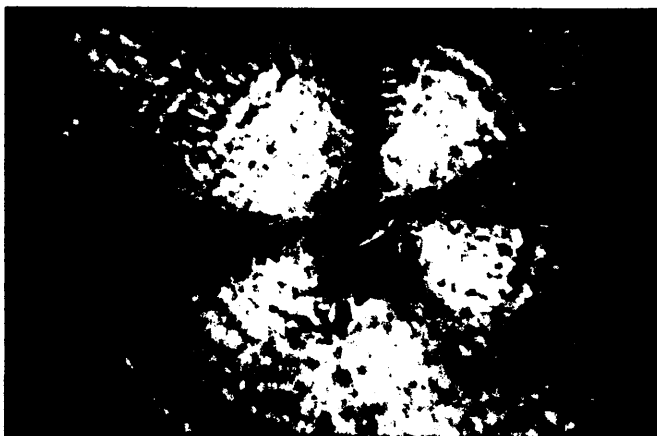


Figura 6.48. Núcleo "precursor" en el que se observa una disposición en capas concéntricas alrededor de una matriz extraña (G.I., -  $\text{pH}_0=6$ ). (200x).

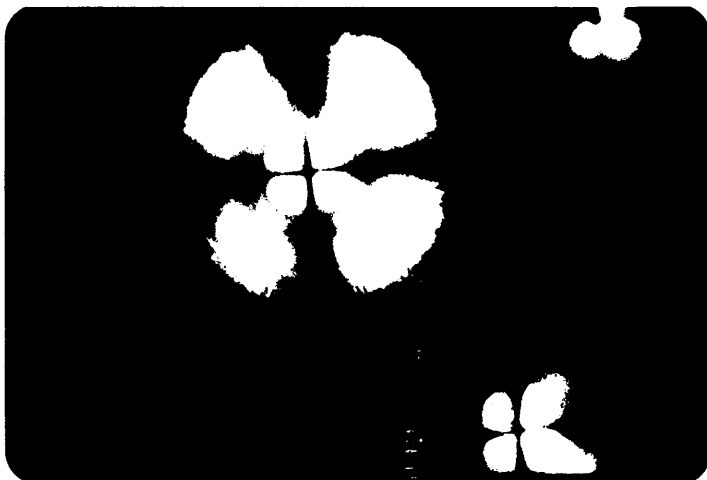


Figura 6.49. Núcleos "precursores" observados entre nículos cruzados. En ellos se puede apreciar cierta ordenación radial especialmente en las capas más externas y en las proximidades de las ramas de la cruz de Malta. (G.I.,  $\text{pH}_0=6$ ). (100x).



### 6.2.3. APLICACION DE LA ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS EN LA IDENTIFICACION DE LOS AGREGADOS ESFERULITICOS.

En los apartados 6.2.1.3 y 6.2.2 se exponen los resultados de la identificación, mediante difracción de rayos X, de las diferentes fases cristalinas obtenidas en nuestros experimentos. Debido a la escasez de material disponible hubo que recurrir, en algunos casos, a técnicas de cristal único para comprobar la existencia de estructura cristalina y medir los espaciados que fuera posible.

Dichas técnicas se aplicaron a las esferas translúcidas (fig. 6.38) que actúan como núcleo precursor de los esferulitos crecidos en geles de  $\text{pH}_0$  inferior o igual 8,5 y a los esferulitos con morfología de haces de placas formados en gel activo con  $\text{pH}_0$  9. En el primer caso no se obtuvieron efectos de difracción lo que indica la ausencia en ellas de orden a largo rango. Los segundos muestran un diagrama como el de la figura 6.29 en el que se han podido medir algunos de los espaciados característicos del OCP.

Con el fin de obtener más información acerca de estos dos compuestos se pensó en recurrir a la espectroscopía de infrarrojos como método identificativo y de comprobación. Para disponer además de algún criterio de comparación se realizaron diagramas de infrarrojos de los dos tipos de esferulitos citados así como de los núcleos precursores.

En la figura 6.50 se muestran los tres diagramas mencionados. Su interpretación se ha realizado a partir del atlas de Gasden (1975) y de la Tesis Doctoral de Santos (1979) que recoge de forma exhaustiva una serie considerable de datos sobre la aplicación de la espectroscopía de infrarrojos al análisis de fosfatos cálcicos.

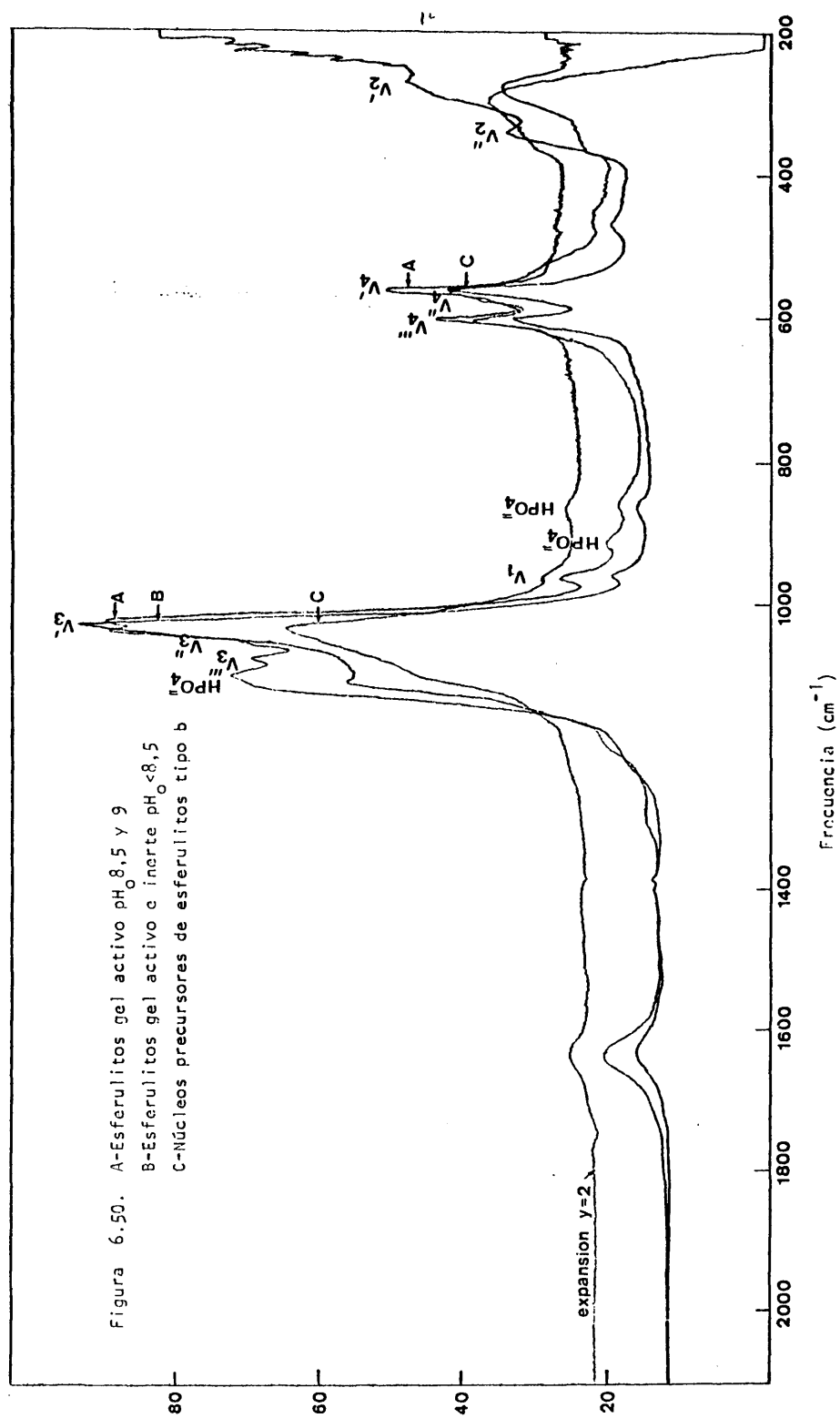


Figura 6.50. A-Esferulitos gel activo  $\text{pH}_0 8,5$  y 9  
 B-Esferulitos gel activo e inerte  $\text{pH}_0 < 8,5$   
 C-Núcleos precursores de esferrulitos tipo b

En ellos se deduce la presencia simultanea de grupos  $\text{PO}_4^{=}$  y  $\text{HPO}_4^{=}$  asociados a iones  $\text{Ca}^{2+}$ , puesta de manifiesto por las bandas a:

$$\begin{array}{lll} \nu_3^{\text{m}} = 1.085 \text{ cm}^{-1} & \text{---} & \nu_1 = 960 \text{ cm}^{-1} & \text{---} & \nu_4^{\text{I}} = 565 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_3^{\text{II}} = 1.055 \text{ cm}^{-1} & \text{---} & \nu_4^{\text{m}} = 600 \text{ cm}^{-1} & \text{---} & \nu_2^{\text{II}} = 342 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_3^{\text{I}} = 1.040 \text{ cm}^{-1} & \text{---} & \nu_4^{\text{II}} = 570 \text{ cm}^{-1} & \text{---} & \nu_2^{\text{I}} = 270 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

características del grupo  $\text{PO}_4^{=}$ , y las 1.105, 917 y  $864 \text{ cm}^{-1}$  del  $\text{HPO}_4^{=}$ . Estos resultados confirman que los tres tipos de agregados deben ser similares al OCP ( $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).

Las diferencias existentes entre los tres espectros se refieren fundamentalmente a la intensidad y resolución de las bandas. Atribuimos este efecto a distintos grados de cristalinidad entre los tres compuestos (Heughebaert et al., 1973, Zussman, 1977) lo que por otra parte coincide con los resultados de la difracción y con las observaciones realizadas mediante técnicas ópticas y microscopía electrónica de barrido que detallamos en el capítulo siguiente.

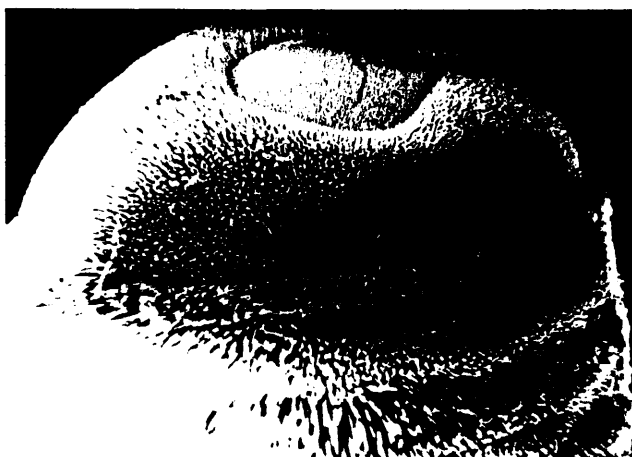
#### 6.2.4. CARACTERIZACION MORFOLOGICA Y TEXTURAL DE LOS PRECIPITADOS OBTENIDOS.

Con el fin de poseer una información más detallada acerca de las morfologías y texturas adoptadas por las diferentes especies obtenidas en nuestros experimentos, se examinaron algunas de ellas, que ya habían sido observadas bajo lupa binocular y microscopía óptica, mediante microscopía electrónica de barrido, realizándose asimismo algunos análisis químicos cualitativos, por energía dispersiva de rayos X, con objeto de detectar posibles diferencias de composición dentro de una misma muestra.

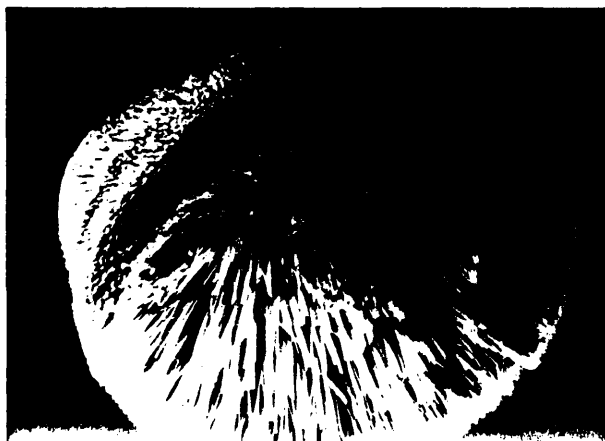
Así, seleccionamos ejemplares de todos los agregados esferulíticos obtenidos, de los núcleos translúcidos que actúan como precursores de algunos de ellos y, por otra parte, de fragmentos de anillos transformados, procedentes de cada  $\text{pH}_0$  del gel ensayado. Previamente fueron identificadas, mediante las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía de infrarrojos, muestras similares a estas en lo que se refiere a la forma y a las condiciones experimentales de cristalización.

En la figura 6.51 se muestra uno de los esferulitos que se pueden obtener tanto en gel activo como inerte, de  $\text{pH}_0$  inferior o igual a 8,5, y que han sido identificados como OCP. Este ejemplar se ha formado en contacto con las paredes del cristizador. Por este motivo, se observa una variación en el tamaño de los finos cristales prismáticos que lo componen, los cuales aumentan su longitud a medida que se alejan del punto de contacto. Incluso puede suceder que solo se forme medio esferulito, lo que nos permite observar directamente su organización interna. En la figura 6.52 se muestran algunos ejemplos de este tipo en los que se distingue un núcleo, aparentemente exento de textura cristalina, bordeado por cristales aciculares con una disposición radial.

El esferulito de la figura 6.53 ha crecido lejos de las paredes del cristizador. En este caso, el núcleo se pone de manifiesto dividiendo mecánicamente al ejemplar en dos mitades. El análisis químico por energía dispersiva de rayos X (fig. 6.54) realizado sobre tres puntos de la muestra, el centro del núcleo, el contacto núcleo-acículas y las acículas, no detecta sensibles diferencias entre sus composiciones químicas respectivas, siendo el porcentaje de ion Si similar en los tres e incluso un poco inferior en el núcleo.

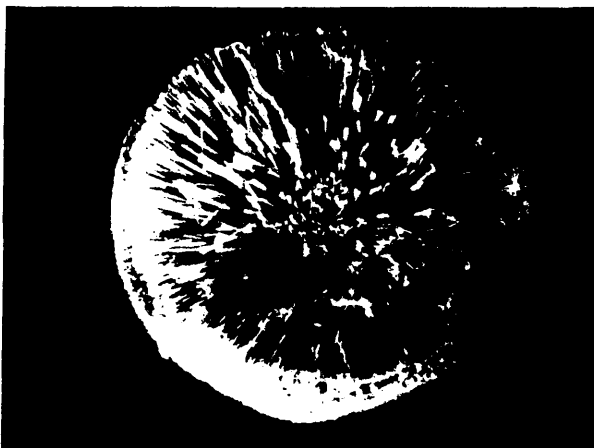


a



b

Figura 6.51. Esferulito de OCP, (G.t.,  $pH_0=6$ ). a: región formada en contacto con las paredes del cristalizador, b: región más alejada de las paredes del cristalizador. (300x).

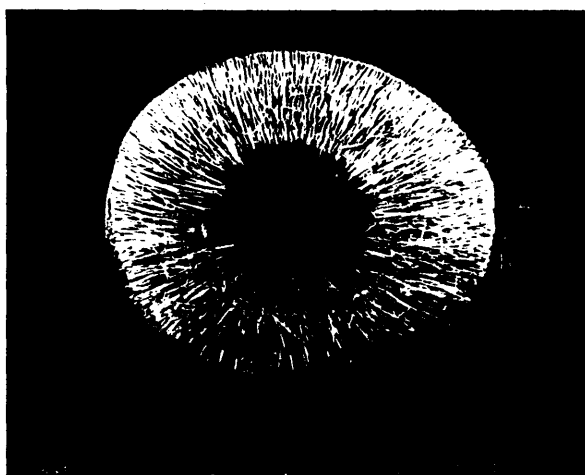


a

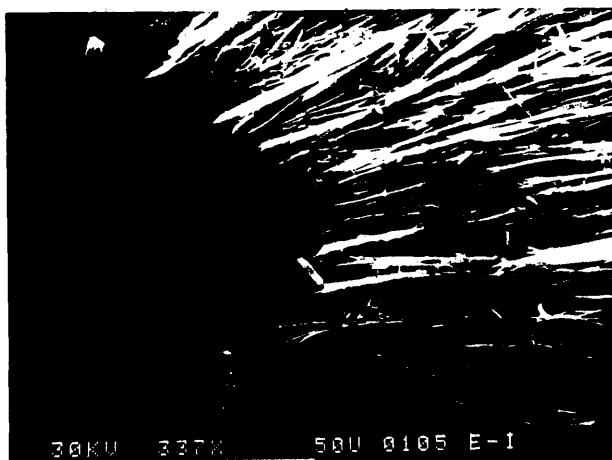


b

Figura 6.51.(cont.). c: igual que b, (100x), d: detalle de las acículas - que constituyen el esferulito. (500x).

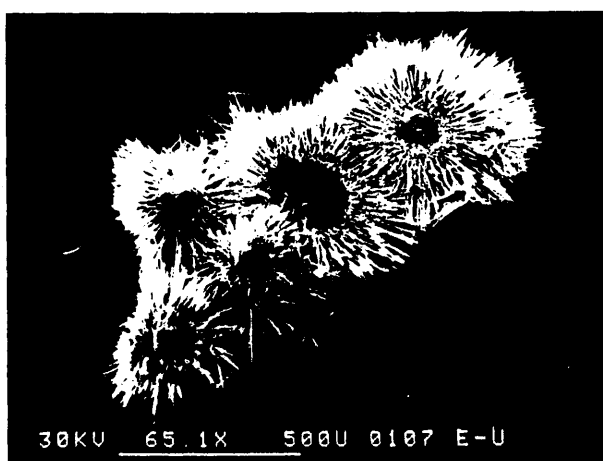


a



b

Figura 6.52. Semiesferulito de OCP crecido en contacto con las paredes del cristizador, (G.I.,  $\text{pH}_0=7$ ). a: núcleo precursor y -acículas dispuestas radialmente (49,8x), b: detalle del -contacto núcleo acículas (337x).



c



d

Figura 6.52. (cont.). Semiesferulitos anastomosa dos de OCP. (G.I.,  $\text{pH}_0=6$ ).  
c, d: igual que a, b. (65,1x y 410x).



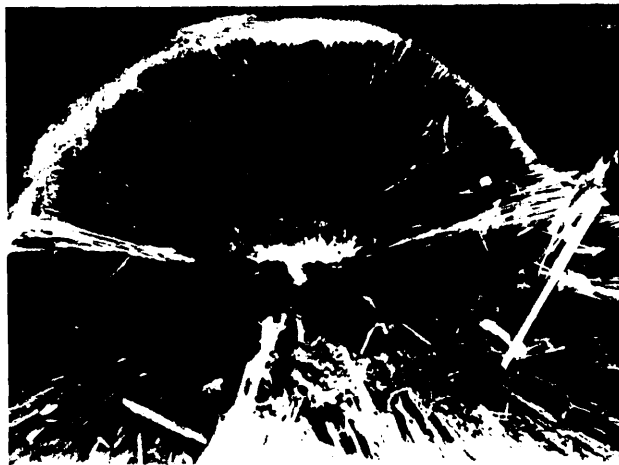


Figura 6.53. Esferulito de OCP dividido mecánicamente. En el se observa el núcleo inicial y las acículas dispuestas radialmente. (300x).

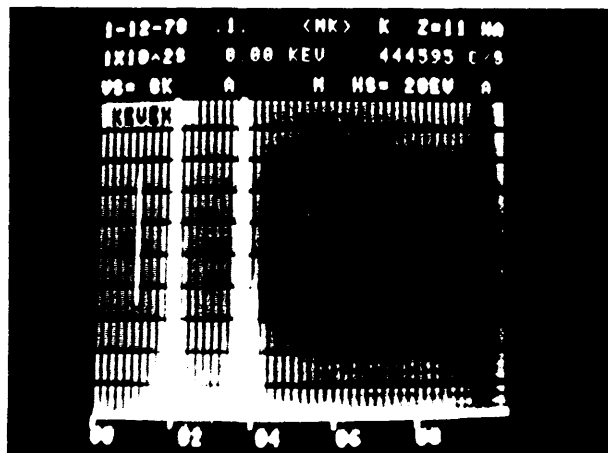


Figura 6.54. Resultado del análisis químico por energía dispersiva de rayos X (Si).

La figura 6.55 corresponde a una de las esferas translúcidas que actúan como núcleo precursor de estos eferulitos. En ella no se aprecia ningún tipo de textura cristalina, como era de esperar a partir de los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X.

El examen de los haces de placas de OCP, crecidos en gel activo de  $\text{pH}_0$  superior o igual a 8,5, nos permite comprobar que estos - esferulitos están integrados por agrupaciones de láminas (fig. 6.56). Dichas láminas están constituidas por prismas alargados y planos, dispuestos paralelamente entre sí. En el borde de cada placa se aprecia claramente esta disposición.

El estudio de los fragmentos de anillos "transformados", identificados como OCP, pone de manifiesto los resultados de dichas transformaciones, que ya habían sido sugeridos a partir de las observaciones realizadas por métodos ópticos, y que consisten en el crecimiento de cristales aciculares y formación de esferulitos sobre la superficie del anillo (fig. 6.57). O bien en una recristalización interna del anillo en agregados esferulíticos (fig. 6.58) o bien en forma de filamentos cristalinos que se disponen desordenadamente (fig. 6.59).

NOTA - El aumento especificado en los pies de las figuras pertenecientes a este apartado se refieren en todos los casos al negativo de 36 mm (x3).

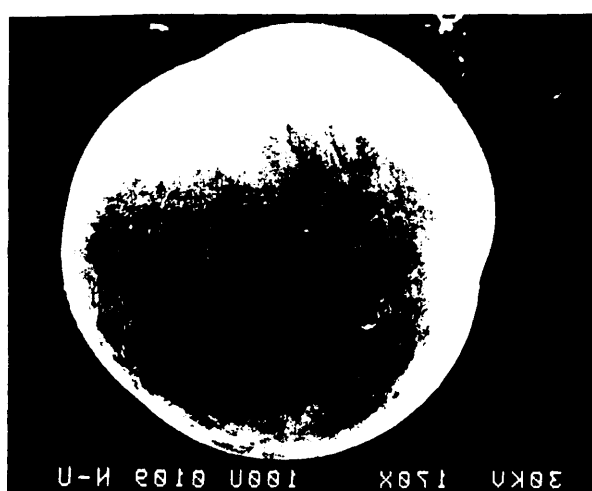
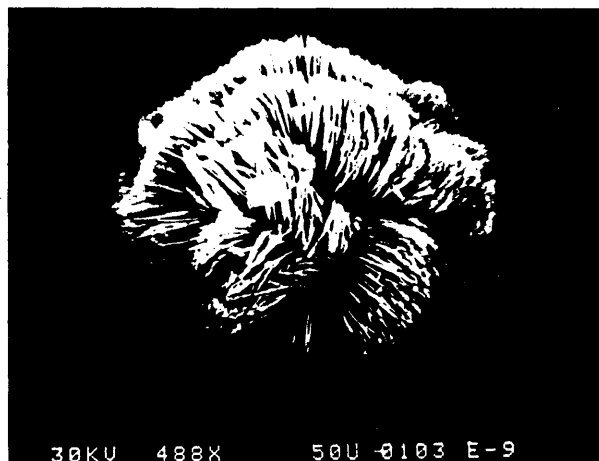


Figura 6.55. Núcleo de OCP "precursor" (170x).



a

Figura 6.56.a. Haces de placas de OCP. (G.A.,  $\text{pH}_0=9$ ) (409x).



b



c

Figura 6.56. (cont.). b: igual que a (448x), c: detalle de las placas (1,68kx).

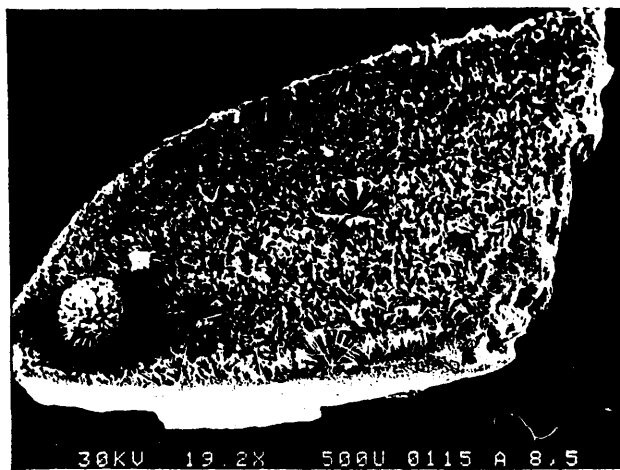
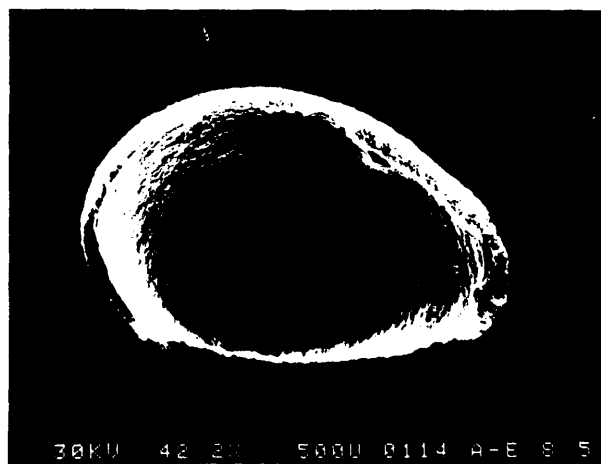
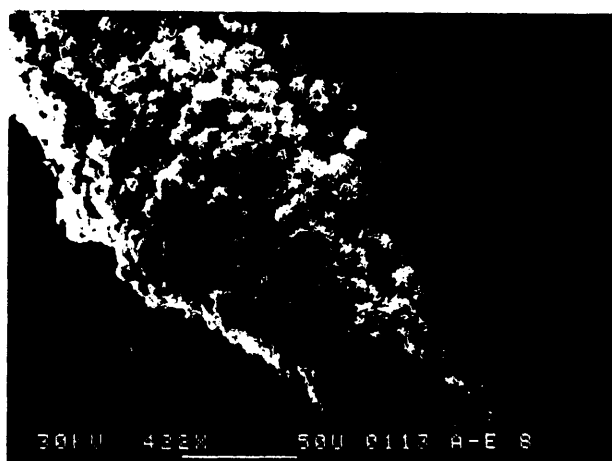


Figura 6.57. Fragmento de anillo de OCP recubierto superficialmente por cristales aciculares (G.A.,  $\text{pH}_0$  8,5) (19,2x).

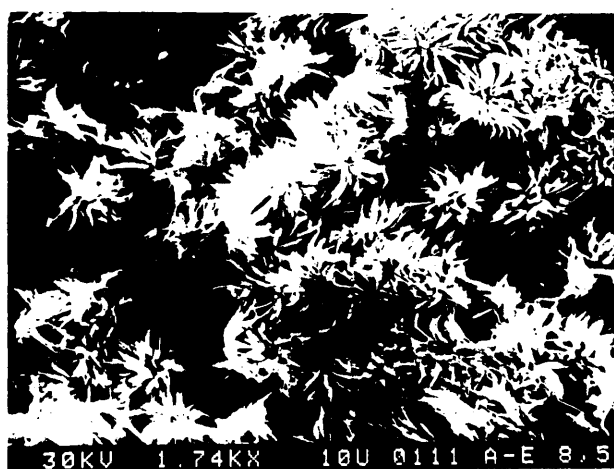


a

Figura 6.58.a. Anillo "transformado" en OCP (G.A.,  $\text{pH}_0$  =8,5) (42,2x).



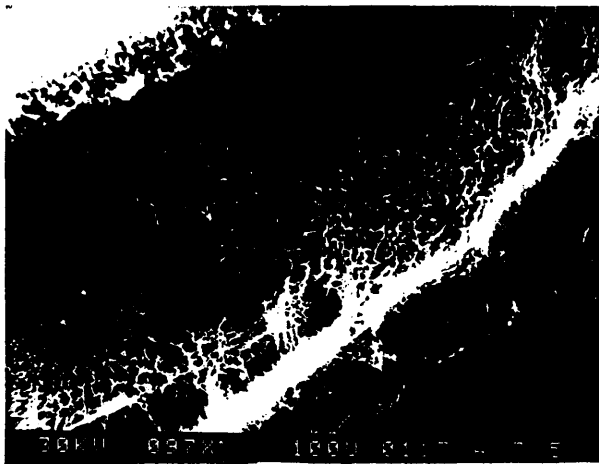
b



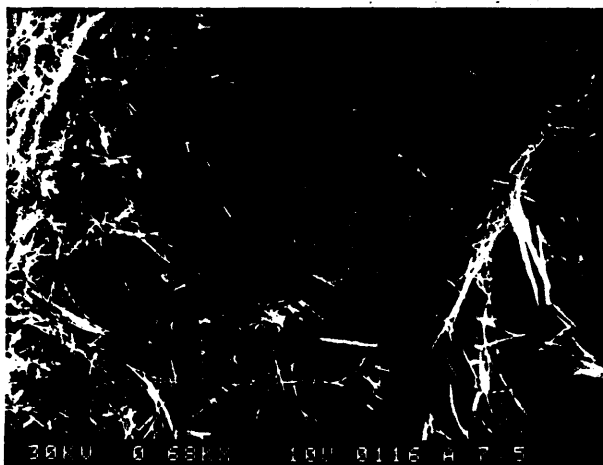
c

Figura 6.58.(cont.). b,c: detalles del borde del anillo (422x y 1,74kx).

154



a



b

Figura 6.59. Fragmento de anillo "transformado" en OCP, (G.A., pH<sub>0</sub> 7,5).  
a, b: detalles del borde del anillo. (97x y 0,68kx).

## 7. INTERPRETACION DE RESULTADOS Y DISCUSION.

A partir de la revisión de los resultados experimentales, descritos anteriormente, se plantean una serie de problemas cuya resolución intentamos abordar en el presente capítulo y que se refieren, por un lado, a la precipitación de fases diferentes a partir de un mismo sistema físico-químico y por otro lado a la posición, texturas y relaciones estructurales adoptadas por estas fases.

El medio de cristalización elegido por nosotros - podría definirse esquemáticamente como un sistema en el que una columna de gel de sílice actúa como medio de transporte, atenuando la velocidad de aporte de los reactivos que, mediante una reacción de doble descomposición, van a formar las diferentes fases. Así, se han obtenido fosfato dicálcico anhidro, DCPA (monetita), fosfato dicálcico dihidrato, DCPD (brushita) y una fase pobremente cristalizada, que vamos a llamar OCP "precursor", tanto porque presenta características estructurales y químicas muy similares al verdadero OCP, como porque siempre precede a su formación, la cual tiene lugar mediante ciertos mecanismos que discutiremos más adelante.

Cada una de estas fases presenta diferentes texturas y morfologías iniciales, cristales, esferulitos, núcleos "seudoesferulíticos", anillos de Liesegang y bandas de precipitado sin apariencia cristalina, algunas de las cuales, a su vez, pueden modificarse en el transcurso del proceso originando nuevas formas.

La comprensión de todos los fenómenos descritos - conlleva no sólo la aplicación de la teoría de la precipitación química a estas sales, que nos va a dar las posibilidades termodinámicas de formación de cada



una de ellas, sino también el tratamiento de los medios de transporte que intervienen y que nos van a determinar los mecanismos de nucleación y crecimiento que pueden tener lugar. La disposición de las fases obtenidas en el interior de la columna de gel, así como su frecuencia de aparición, nos van a permitir constatar que realmente es la difusión el único mecanismo de transporte de reactivos que actúa en este caso. Consecuentemente, la utilización de un modelo de transporte basado en las leyes de Fick de la difusión y apoyado en la teoría de la nucleación, nos puede aclarar algunos aspectos relativos, tanto a las relaciones espaciales y temporales existente entre las diferentes fases, como a sus características texturales y relaciones estructurales observadas entre ellas.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, vamos a estructurar la discusión según el siguiente esquema:

-Estudio de las características fisicoquímicas del sistema de precipitación, en relación con el medio de crecimiento elegido, y posibilidades teóricas de formación de las diferentes fases. Contrastación con los resultados experimentales.

-Cálculo semicuantitativo de las leyes que gobiernan la disposición de los anillos en la columna de gel activo. Aplicación de un modelo de transporte basado en las leyes de Fick de la difusión. Explicación de las relaciones geométricas existentes entre las diferentes fases precipitadas en gel activo e inerte.

-Posibilidades de nucleación que pueden ocurrir en sistemas similares al nuestro y estimación teórica, a partir del modelo de transporte citado, de las variaciones sufridas por los diferentes parámetros que intervienen en el proceso a medida que este evoluciona. Determinación de las características morfológicas

y texturales que se pueden derivar en cada caso. Confrontación con las obtenidas experimentalmente. Evolución de los precipitados en el transcurso del proceso. Justificación de las relaciones estructurales observadas entre ellos. - Contrastación con los mecanismos de transformación propuestos.

Antes de iniciar este capítulo, nos parece importante recordar que los resultados finales, en los que nos basamos para desarrollar algunos de sus puntos, no significan que el sistema haya alcanzado su verdadero estado de equilibrio, sino un equilibrio aparente en el cual el proceso sigue una evolución tan lenta que resulta prácticamente inapreciable.

#### 7.1. CINÉTICA DE PRECIPITACIÓN DEL SISTEMA $\text{CaCl}_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .

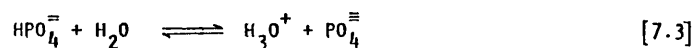
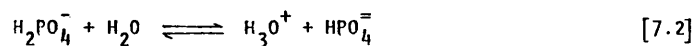
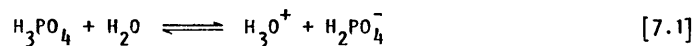
Como se ha visto en capítulos anteriores, uno de los problemas asociados con la identificación de las diferentes fases, formadas durante las reacciones de precipitación espontánea de fosfatos de calcio, es que los sistemas suelen estar sometidos a estados de rápido cambio cinético (Nancollas et al. 1980). Efectivamente, en nuestras condiciones de trabajo no se mantienen constantes ni el pH del medio ni la concentración de las especies iónicas que intervienen en las reacciones, formándose durante el proceso numerosas fases metaestables que posteriormente se redisuelven o transforman.

Teniendo en cuenta estas limitaciones hemos aplicado a nuestro caso concreto algunos conceptos fisicoquímicos tales como balance material, disociación en medio acuoso, constantes de acción de masas y productos de solubilidad para determinar las concentraciones de las diferentes especies iónicas que intervienen en el proceso, así como las condiciones de equi

librio de las diferentes fases sólidas que teóricamente se podrían formar en el sistema  $\text{CaCl}_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . La contrastación de estos desarrollos formales con nuestros resultados experimentales nos ha permitido comprender mejor algunos de los fenómenos observados.

#### 7.1.1. DESCRIPCION DE LA FASE ACUOSA.

El  $\text{H}_3\text{PO}_4$  es un ácido que en presencia de agua se ioniza cediendo tres protones:



Las constantes de ionización para dichos equilibrios vienen dados por:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = K_1 = 7,1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \quad [7.4]$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{=}] }{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = K_2 = 6,3 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1} \quad [7.5]$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{=}] }{[\text{HPO}_4^{=}] } = K_3 = 4,4 \times 10^{-13} \text{ mol l}^{-1} \quad [7.6]$$

Para comprender el significado físico de estos equilibrios hemos considerado por una parte el logaritmo negativo de las cons-

tantes de ionización, el término  $pK_i$ , que nos permite determinar la relación - de concentraciones entre los distintos iones presentes en cada pH:

$$pK_1 - pH = \log \frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]} ; pK_1 = 2,15 \quad [7.7]$$

$$pK_2 - pH = \log \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} ; pK_2 = 7,20 \quad [7.8]$$

$$pK_3 - pH = \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]} ; pK_3 = 12,35 \quad [7.9]$$

Y, por otra parte, el concepto de balance material:

$$[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = M \quad [7.10]$$

De esta forma se determina la concentración de ca da ion en todos los pH para una concentración de ácido determinada ( $M$ =moles/li tro) (Vicente Perez, 1981). En la figura 7.1 se representan los valores obteni dos al aplicar las expresiones anteriores a una solución de  $H_3PO_4$  1M (tabla - 7.1). En dicha figura podemos comprobar como en pH ácidos domina el ión  $H_2PO_4^-$  y a medida que nos aproximamos a pH más básicos disminuye su concentración au mentando la de  $HPO_4^{2-}$  y, finalmente, la de  $PO_4^{3-}$ .

Si ahora tomamos las concentraciones reales de -  $H_3PO_4$ , requeridas para realizar la curva de valoración del  $SiO_3Na_2$  (fig. 5.1), y consideramos los mismos valores de  $K_i$  y las mismas expresiones 7.7, 7.8, 7.9 y 7.10 que en el caso anterior, obtendremos las concentraciones teóricas de ca da ion en todas nuestras experiencias realizadas con gel activo (tabla 7.2). - Representando el  $pH_0$  frente al logaritmo de la concentración calculada para ca da ión, obtenemos una gráfica (7.2.a) muy similar a la anterior (7.1), pero -

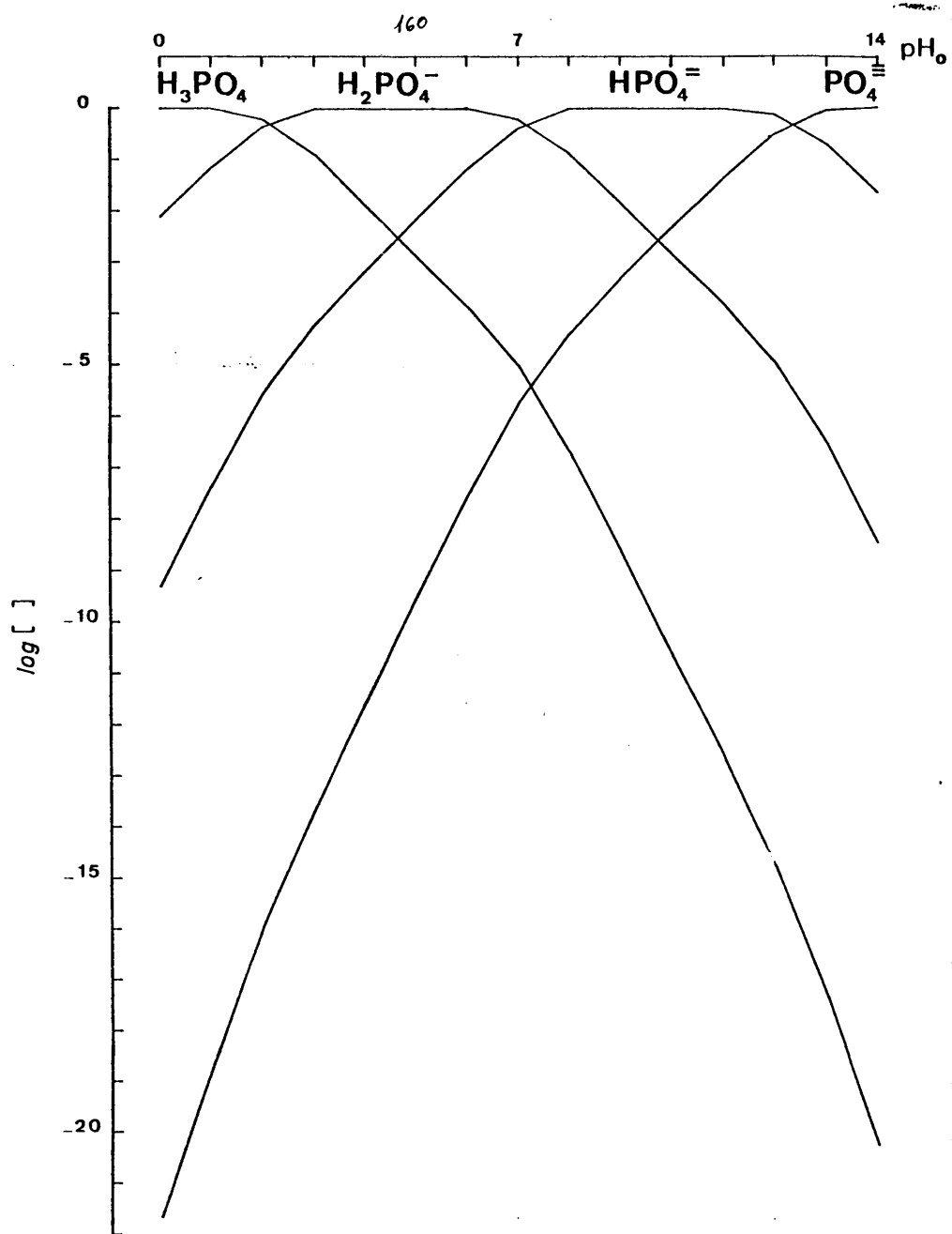


Figura 7.1. [ ] Concentración mol  $\text{l}^{-1}$   $[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{total}} = 1\text{M}$ .

Tabla 7.1. Concentración de  $\text{PO}_4^{=}$ ,  $\text{HPO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (M=1 mol l<sup>-1</sup>).

pH	$[\text{PO}_4^{=}]$	$[\text{HPO}_4^-]$	$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$	$[\text{H}_3\text{PO}_4]$
0	$1,95 \times 10^{-22}$	$4,47 \times 10^{-10}$	$7,06 \times 10^{-3}$	$9,95 \times 10^{-1}$
1	$1,83 \times 10^{-19}$	$4,19 \times 10^{-8}$	$6,62 \times 10^{-2}$	$9,33 \times 10^{-1}$
2	$1,15 \times 10^{-16}$	$2,63 \times 10^{-6}$	$4,16 \times 10^{-1}$	$5,87 \times 10^{-1}$
3	$2,42 \times 10^{-14}$	$5,54 \times 10^{-5}$	$8,76 \times 10^{-1}$	$1,23 \times 10^{-1}$
4	$2,72 \times 10^{-12}$	$6,23 \times 10^{-4}$	$9,85 \times 10^{-1}$	$1,39 \times 10^{-2}$
5	$2,74 \times 10^{-10}$	$6,27 \times 10^{-3}$	$9,92 \times 10^{-1}$	$1,40 \times 10^{-3}$
6	$2,60 \times 10^{-8}$	$5,95 \times 10^{-2}$	$9,41 \times 10^{-1}$	$1,33 \times 10^{-4}$
7	$1,69 \times 10^{-6}$	$3,87 \times 10^{-1}$	$6,12 \times 10^{-1}$	$9,62 \times 10^{-6}$
8	$3,77 \times 10^{-5}$	$3,63 \times 10^{-1}$	$1,36 \times 10^{-1}$	$1,92 \times 10^{-7}$
9	$4,29 \times 10^{-4}$	$9,82 \times 10^{-1}$	$1,55 \times 10^{-2}$	$2,19 \times 10^{-9}$
10	$4,35 \times 10^{-3}$	$9,96 \times 10^{-1}$	$1,57 \times 10^{-3}$	$2,22 \times 10^{-11}$
11	$4,18 \times 10^{-2}$	$9,57 \times 10^{-1}$	$1,51 \times 10^{-4}$	$2,13 \times 10^{-13}$
12	$3,04 \times 10^{-1}$	$6,96 \times 10^{-1}$	$1,10 \times 10^{-5}$	$1,55 \times 10^{-15}$
13	$8,13 \times 10^{-1}$	$1,86 \times 10^{-1}$	$2,94 \times 10^{-7}$	$4,15 \times 10^{-18}$
14	$9,80 \times 10^{-1}$	$2,24 \times 10^{-2}$	$3,55 \times 10^{-9}$	$5,00 \times 10^{-21}$

Tabla 7.2. Concentración de  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . (M. experimental = mol l<sup>-1</sup>).

pH	M	$[\text{PO}_4^{3-}]$	$[\text{HPO}_4^{2-}]$	$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$	$[\text{H}_3\text{PO}_4]$
3	0,228	$5,52 \times 10^{-15}$	$1,26 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-1}$	$2,80 \times 10^{-2}$
4	0,222	$6,04 \times 10^{-13}$	$1,38 \times 10^{-4}$	$2,19 \times 10^{-1}$	$3,09 \times 10^{-3}$
5	0,218	$6,97 \times 10^{-11}$	$1,37 \times 10^{-3}$	$2,16 \times 10^{-1}$	$3,05 \times 10^{-4}$
6	0,207	$5,38 \times 10^{-9}$	$1,23 \times 10^{-2}$	$1,95 \times 10^{-1}$	$2,75 \times 10^{-5}$
7	0,175	$2,96 \times 10^{-7}$	$6,77 \times 10^{-2}$	$1,07 \times 10^{-1}$	$1,51 \times 10^{-6}$
8	0,158	$5,96 \times 10^{-6}$	$1,36 \times 10^{-1}$	$2,15 \times 10^{-2}$	$3,03 \times 10^{-8}$
9	0,145	$6,22 \times 10^{-5}$	$1,22 \times 10^{-1}$	$2,25 \times 10^{-3}$	$3,18 \times 10^{-10}$
10	0,124	$5,39 \times 10^{-4}$	$1,23 \times 10^{-1}$	$1,95 \times 10^{-4}$	$2,75 \times 10^{-12}$
11	0,022	$9,20 \times 10^{-4}$	$2,11 \times 10^{-2}$	$3,32 \times 10^{-6}$	$4,69 \times 10^{-15}$

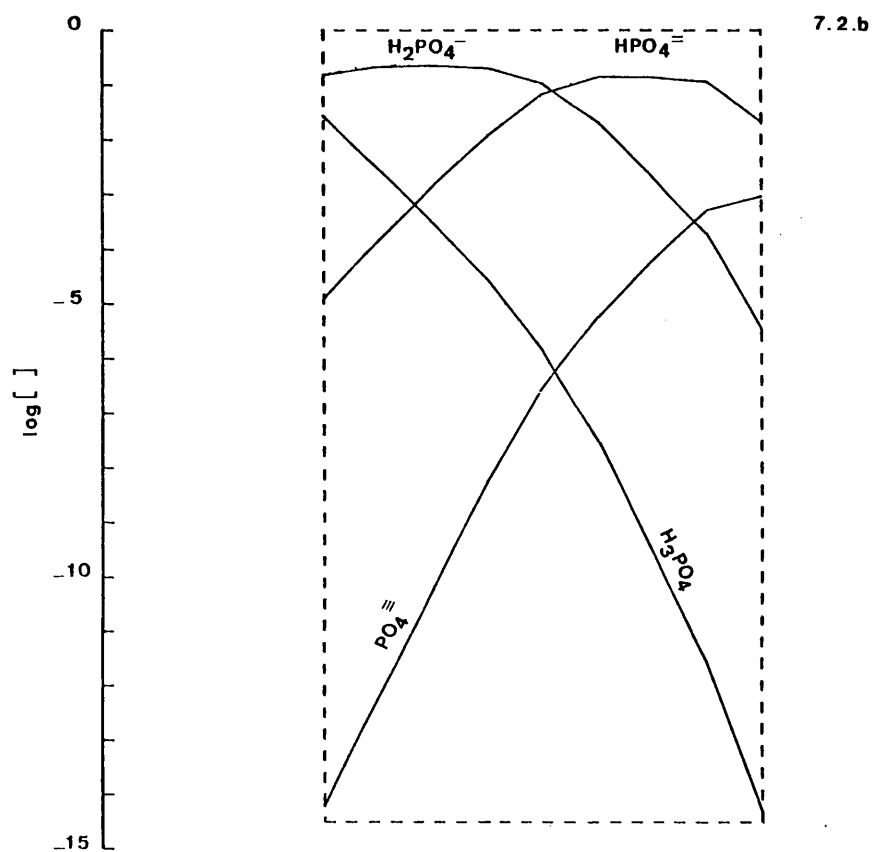
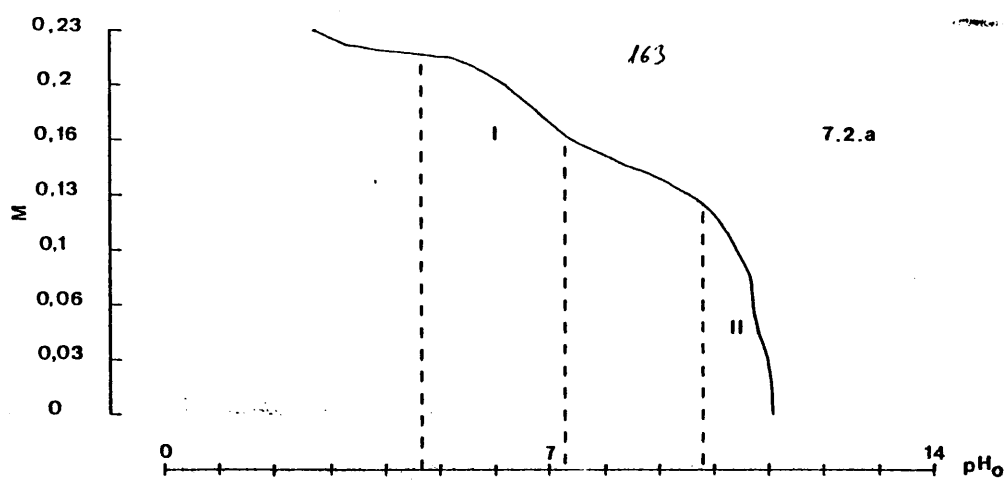


Figura 7.2.a. [ ] Concentración  $\text{mol l}^{-1}$   $|\text{H}_3\text{PO}_4| = M$  experimental.

Figura 7.2.b. Curva de valoración del  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . ( $M = \text{mol l}^{-1}$ ).



ajustada a nuestros datos experimentales.

En la curva de valoración del  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  - (fig. 5.1 y 7.2.b) se aprecian dos regiones (I y II) en las que la variación del pH queda amortiguada. Según Brönsted y Lowry, un ácido y su base conjugada actúan como disoluciones amortiguadoras y lo hacen más eficazmente cuando están en concentraciones iguales. En la disolución en agua del ácido ortofosfórico existen los cuatro ácidos cuya fuerza decrece en este sentido:  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$  y sus cuatro bases conjugadas:  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Teniendo en cuenta las expresiones 7.7, 7.8 y 7.9 se cumplirá que:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \rightleftharpoons \text{pK}_1 = \text{pH} \quad [7.11]$$

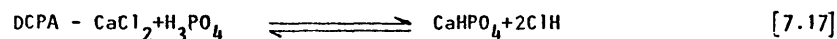
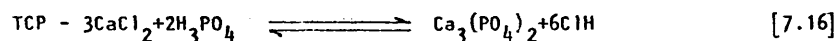
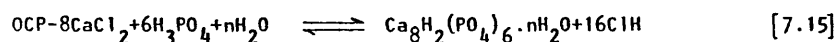
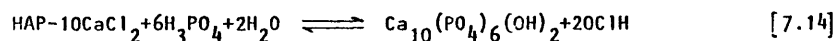
$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}] \rightleftharpoons \text{pK}_2 = \text{pH} \quad [7.12]$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{PO}_4^{3-}] \rightleftharpoons \text{pK}_3 = \text{pH} \quad [7.13]$$

Comparando las gráficas 7.2.a y 7.2.b se observa como en la región I, dominada por el par  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{HPO}_4^{2-}]$ , las concentraciones de ambos iones se van aproximando progresivamente hasta que a  $\text{pH}=7,3$  se cumple la ecuación 7.12, es decir  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}]$ ; a partir de este punto empieza a caer rápidamente la concentración de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  disminuyendo así el efecto amortiguador del par y con ello la pendiente de la curva 7.2.b. En la región II se repite el mismo efecto provocado en este caso por el par  $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{PO}_4^{3-}]$ . Esta relación que se apreciaba entre ambas curvas indica que los valores de las constantes de ionización del  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en agua, tomadas para realizar las curvas 7.1 y 7.2.a, deben aproximarse en gran medida a las constantes de disociación de dicho ácido en la solución de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

### 7.1.2. PRECIPITACION Y CONDICIONES DE ESTABILIDAD DE LAS FASES SOLIDAS.

Según Brown (1973), en sistemas como el elegido - por nosotros se pueden formar cinco compuestos diferentes mediante las siguientes reacciones:



La precipitación de uno u otro se produce cuando el producto de las concentraciones de las especies iónicas que los componen alcanzan el valor de su producto de solubilidad correspondiente. Es decir, para una reacción del tipo:



la condición de precipitación será:

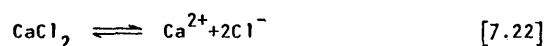
$$[\text{A}^{a-}]^n [\text{B}^{b+}]^m > P_{\text{SAB}} \quad [7.20]$$

El producto de solubilidad también se expresa en función de la solubilidad del compuesto AB,

$$(nc)^n(mc)^m = P_{sAB} \quad [7.21]$$

siendo  $c$  la solubilidad de  $AB$  y  $n$  y  $m$  el número de moles de  $A$  y  $B$ , respectivamente.

En 7.3 se tabulan los valores del producto de solubilidad dados por Nancollas (1982) para los fosfatos de calcio citados al comienzo de este punto. Sustituyendo estos valores en la ec. 7.21 hemos determinado la concentración necesaria de cada especie iónica, que interviene en los equilibrios, para que tenga lugar su precipitación (tabla 7.4). Como ya se dijo en el apartado anterior, una característica de la variante de crecimiento en gel activo es que la concentración de  $H_3PO_4$  presenta un valor fijo que determina el  $pH_0$  del gel y, por lo tanto, también son fijas las concentraciones de los diferentes iones que se pueden disociar a partir de él (tabla 7.2, fig. 7.2.a). Sin embargo, la concentración de  $Ca^{2+}$  a lo largo de la columna de difusión obedece al gradiente de concentraciones creado por la difusión del cloruro cálcico a través del gel. Este reactivo es un electrolito fuerte que en presencia de agua se disocia completamente en forma de iones:



siendo por tanto la concentración de  $Ca^{2+}$  equivalente a la del  $CaCl_2$ . Las concentraciones utilizadas en nuestros experimentos han sido 0,5, 0,25 y 0,05 M.

En la figura 7.3 se representan las concentraciones de  $Ca^{2+}$  (como  $-\log[Ca^{2+}]$ ) que pueden reaccionar con el total de  $PO_4^{3-}$  (o  $HPO_4^{2-}$ ) presentes en cada  $pH_0$  del gel para formar cada una de las cinco fases. Teniendo en cuenta además las concentraciones de  $Ca^{2+}$  y  $PO_4^{3-}$  (o  $HPO_4^{2-}$ ) expresa-

Tabla 7.3. Productos de solubilidad (25°C) (Nancollas, 1982).

Fase	(n°)	Equilibrio (mol <sup>-1</sup> )	P <sub>s</sub> (1 mol <sup>-1</sup> )
HAP	(1)	$[Ca^{2+}]^5 [PO_4^{3-}]^3 [OH^-]$	$4,7 \times 10^{-59}$
TCP	(2)	$[Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2$	$1,20 \times 10^{-29}$
OCP	(3)	$[Ca^{2+}]^4 [PO_4^{3-}]^3 [H^+]$	$1,25 \times 10^{-47}$
DCPA	(4)	$[Ca^{2+}] [HPO_4^{2-}]$	$1,26 \times 10^{-7}$
DCPA	(5)	$[Ca^{2+}] [HPO_4^{2-}]$	$2,49 \times 10^{-7}$

161

Tabla 7.4. Concentración de cada especie iónica en los equilibrios 1 a 5.

(mol <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup>	HAP (1)	TCP (2)	OCP (3)	DCPA (4)	DCPD (5)
Ca <sup>2+</sup>	$2,2577 \times 10^{-32}$	$7,2171 \times 10^{-18}$	$1,0886 \times 10^{-23}$	$3,5496 \times 10^{-4}$	$4,9901 \times 10^{-4}$
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	$2,2215 \times 10^{-20}$	$1,6598 \times 10^{-12}$	$2,5282 \times 10^{-18}$	-	-
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	-	-	$3,5496 \times 10^{-4}$	$4,9901 \times 10^{-4}$
OH <sup>-</sup>	$9,3705 \times 10^{-8}$	-	-	-	-
H <sup>+</sup>	-	-	$4,5410 \times 10^{-7}$	-	-

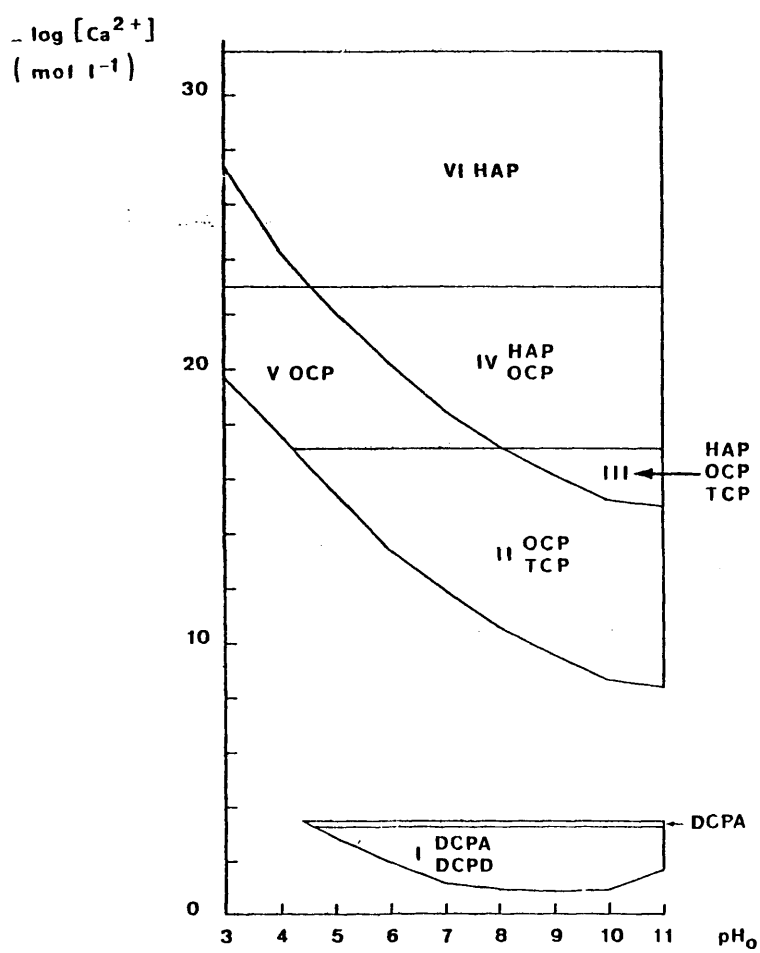


Figura 7.3. REGIONES DE PRECIPITACION DE LAS DIFERENTES FASES (G.A.)

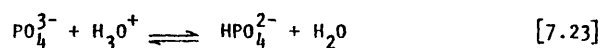
das en la tabla 7.4, se pueden definir las posibles regiones de precipitación de cada fase en la variable de crecimiento considerada.

A partir de este diagrama se puede interpretar - que el HAP, seguido por el OCP, son las fases más susceptibles de precipitar - en todos los  $\text{pH}_0$  experimentados, mientras que las fases restantes no se pueden formar más que a partir de  $\text{pH}_0$  4, ya que por debajo de este valor no existe su suficiente concentración de  $\text{PO}_4^{3-}$  (o  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) como para superar sus correspondientes productos de solubilidad. Por tanto, sólo a partir de  $\text{pH}_0$  4 podría producirse la precipitación fraccionada de los cinco compuestos. En las áreas I, II, III y IV se marcan las regiones en que es posible la precipitación conjunta de dos o más fases, observándose como el OCP es la más favorecida para precipitar jun to con todas las demás y también que las regiones correspondientes a DCPA y - DCPD coinciden casi exactamente. Finalmente, la precipitación de HAP, OCP y - TCP se facilita a medida que el medio se hace más básico, mientras que DCPA y DCPD presentan un máximo entre  $\text{pH}_0$  8 y 9, a partir del cual disminuye la concen tración de  $\text{HPO}_4^{2-}$  presente en nuestros experimentos (fig. 7.2.a) y con ello la posibilidad de precipitación de ambos compuestos.

### 7.1.3. CONTRASTACION TEORIA EXPERIMENTO.

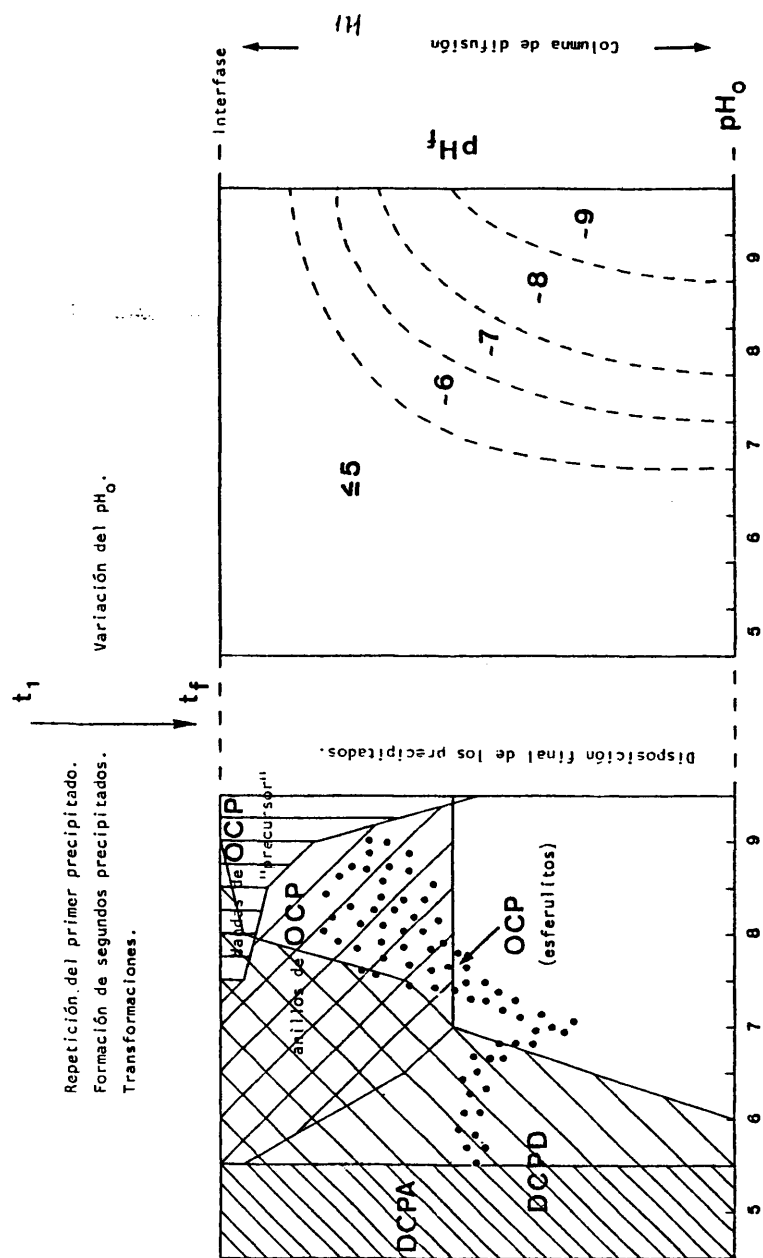
En el apartado anterior se limitan las condiciones de formación de las diferentes fases en función de nuestros datos experimen tales. Dadas las características de la técnica de crecimiento empleada, en la - que el transporte se realiza por difusión, se favorece la precipitación fraccio nada de las fases descritas, ya que al existir un aporte gradual de los reacti vos se podrían alcanzar sucesivamente sus diferentes productos de solubilidad.

Sin embargo, en nuestros experimentos sólo hemos obtenido DCPD, DCPA, OCP y otras fases inestables similares a este último, que hemos denominado OCP "precursor", y que siempre preceden a la formación del verdadero OCP. (Estas fases han sido identificadas mediante diversas técnicas de análisis que se detallan en el capítulo 6). DCPD y DCPA resultan ser las más estables por debajo de pH 5,5, mientras que en las mismas condiciones el OCP - tiende a disolverse. En la figura 7.4. se representan esquemáticamente los resultados obtenidos y fenómenos observados en gel activo durante todo el proceso para cada  $pH_0$  del gel. En ella podemos comprobar como efectivamente DCPD y DCPA no sólo constituyen el primer precipitado cuando el  $pH_0$  es inferior a 5,5, sino que al final del proceso ( $t_f$ ) el DCPD ocupa aquellas regiones de los geles en las que su  $pH_0$  se ha vuelto más ácido. Por otra parte, ni el OCP ni sus fases precursoras llegan a formarse nunca por debajo de  $pH_0$  5,5. Mientras que - cuando el  $pH_0$  es más básico precipita OCP "precursor", en forma de anillos de Liesegang, que presentan fenómenos de disolución a medida que el gel se acidifica en el transcurso del proceso. Este fenómeno podría explicarse si consideramos en dicho compuesto la presencia de  $PO_4^{3-}$ . Este ión, al ser una base fuerte tiende a combinarse con el ión hidronio para formar el ácido del que procede según la reacción:



De esta forma se disminuye la concentración de  $PO_4^{3-}$  y para contrarrestar este efecto se produce un aumento en la solubilidad de la sal que podría formarse a partir del  $PO_4^{3-}$  (OCP "precursor") y, además, al aumentar la concentración de  $HPO_4^{2-}$  se favorece la formación de DCPD y DCPA. Este fenómeno se hace más patente cuanto más ácido es el medio.

$t_1$  -- 1er precipitado  
 $pH_0$  →  
 ESQUEMA DE LOS RESULTADOS  
 OBTENIDOS EN GEL ACTIVO.





Por otra parte, la contrastación y revisión de da tos experimentales y consideraciones teóricas realizadas por diferentes autores acerca de la disolución y precipitación de los fosfatos de calcio biológicos, nos ha permitido comprobar como la mayoría de ellos, coincidentemente, afirman que la solubilidad de estos compuestos es muy variable con respecto a ciertos factores, tales como tamaño de grano del precipitado, fenómenos de epitaxia, o adsorción de algunos iones extraños sobre la superficie de la fase inicial y, especialmente, con las fluctuaciones del pH.

Corbridge (1980) considera que en soluciones neutras o alcalinas el orden de solubilidad es HAP TCP OCP DCPA DCPD, mientras - que para valores del pH inferiores a 4,8 DCPA y DCPD son los compuestos más in solubles y estables.

Para Brown (1973) y Nancollas (1982), (fig. 3.9), el HAP empieza a ser la fase más estable sólo por encima de pH 4,3, seguida - por el OCP a un pH de 5 aproximadamente y por el TCP a pH de 5,5, mientras que por debajo de estos valores DCPA y DCPD son las fases más estables. El TCP estequiométrico y bien definido estructuralmente (mineral whitlockita:  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) no se ha obtenido nunca en el intervalo de temperaturas requerido para simular procesos biológicos ( $<37^\circ\text{C}$ ). Y el HAP, aunque se ha podido obtener den tro de dicho intervalo, requiere la utilización de métodos de crecimiento muy sofisticados (Koutsoukos y Nancollas, 1980, Boskey y Posner, 1976). Fuera de - estas condiciones, su formación está siempre precedida por otras fases metaestables no siempre identificadas.

Finalmente Young y Brown (1982) intentan explicar por qué la brushita (DCPD), pese a ser un compuesto más soluble que la monetite

ta (DCPA), suele precipitar antes y más fácilmente que ella. En nuestros experimentos sólo se ha detectado la presencia de dicho compuesto en muestras procedentes de gel activo con  $\text{pH}_0 < 5,5$ . Así, consideran en primer lugar el hecho de que, por lo general, en medios acuosos es más frecuente la formación de compuestos hidratados que la de sus equivalentes anhidros, debido probablemente a que los primeros facilitan la integración de los iones solvatados. Por otra parte, los cristales que poseen iones solvatados deben tener una energía cristalina menor que los que contienen iones no solvatados como consecuencia del mayor tamaño del ion en los primeros, por tanto, la nucleación de los compuestos hidratados se verá favorecida termodinámicamente. Y, por último, los inhibidores del crecimiento suelen afectar menos a los cristales hidratados.

## 7.2. MECANISMOS DE TRANSPORTE EN GEL DE SILICE. CARACTERISTICAS GEOMETRICAS DE LOS PRECIPITADOS.

En este apartado se examinan algunos aspectos relativos a la influencia del transporte en la posición y relaciones geométricas adoptadas por las diferentes fases precipitadas en gel activo e inerte.

Aplicando las leyes de espacio y tiempo que gobiernan la precipitación de los anillos en geles a nuestros datos experimentales, se comprueba, en primer lugar, que el transporte se realiza efectivamente por difusión y se determina también la influencia del  $\text{pH}_0$  y la concentración de los reactivos en los valores adoptados por las constantes de tiempo y espacio calculadas a partir de dichas leyes, investigando las posibles causas que justifiquen el desajuste existente entre datos teóricos y experimentales.

Considerando que el transporte tiene lugar por difusión se contrastan algunos resultados experimentales, obtenidos en gel inerte, con el comportamiento teórico determinado a partir de un modelo de transporte para esta variante de crecimiento, basado en las leyes de Fick de la difusión (García-Ruiz, 1980).

#### 7.2.1. PRECIPITACION RITMICA. ANILLOS DE LIESEGANG.

Desde finales del siglo XIX se conoce la posibilidad de obtener la precipitación rítmica de una sustancia débilmente soluble que se forma a partir de una reacción química de doble descomposición. Este fenómeno fué descubierto por el químico y fotógrafo R.E. Liesegang y, desde entonces, a estas bandas de precipitación periódicamente dispuestas se las conoce como anillos de Liesegang. El término anillos se debe a que el experimento inicial del químico belga fué realizado sobre placas de gelatina impregnadas de dicromato potásico y en el centro de las cuales se depositaban unas gotas de nitrato de plata. Con el tiempo aparecían alrededor de la gota unos anillos o coronas circulares de dicromato de plata (reproducido por García-Ruiz, 1978). No obstante, el propio Liesegang diseñó experimentos en tubos de ensayo donde los anillos se convertían en bandas de precipitación tal como sucede en la mayoría de los experimentos posteriores de otros autores.

El fenómeno de los anillos de Liesegang ha sido objeto de infinidad de estudios. De las diversas teorías desarrolladas al respecto, ninguna de ellas ha conseguido explicar todos los fenómenos observados. De ellas, quizás, la teoría inicial de Ostwald (1897) de la sobresaturación fue la que consiguió un mayor consenso durante más de 20 años. No obstante, las muchas lagunas explicativas e incluso su incapacidad predictiva hicieron

surgir nuevas teorías que, sin embargo, no han logrado explicar aún el conjunto de fenómenos extraños que se producen en los diversos sistemas de precipitación estudiados.

#### 7.2.1.1. PRECIPITACION RITMICA DEL FOSFATO CALCICO EN GEL ACTIVO.

Como ya se ha visto en el capítulo 6, cuando el  $\text{pH}_0$  del gel es superior a 5,5, el primer precipitado, que se forma en el tiempo  $t_1$ , consiste en una fase pobremente cristalizada, similar al OCP, que hemos llamado OCP "precursor" y que constituye una banda única, de aproximadamente 1 mm de espesor, que se sitúa en la interfase gel-solución.

Si la concentración del  $\text{CaCl}_2$  empleada es mayor de 0.1N se reproduce el primer precipitado con las mismas características que en  $t_1$ , durante todo el proceso ( $t_1$  a  $t_f$ ) a determinados intervalos de tiempo ( $t_n$ ) y espacio ( $X_n$ ) a lo largo de la columna de difusión, constituyéndose así una serie de bandas de precipitación o anillos de Liesegang (fig. 6.9 y 6.10).

En las tablas 7.5 y 7.6 se muestran los valores de  $X_n$  y  $t_n$  correspondientes a dos series de experimentos realizados en idénticas condiciones: gel activo de  $\text{pH}_0$  6 a 9 y concentraciones de  $\text{CaCl}_2$  0,5 y 1N, siendo  $X_n$  la distancia desde la interfase al  $n$ -ésimo anillo formado, medida en el tiempo  $t_n$ .

En la figura 7.5 se representan las distintas velocidades de avance de la zona de reacción, a lo largo de la columna de gel, observadas en una de dichas series (tabla 7.5.a, b). Las medidas de  $X_n$  se tomaron directamente sobre los tubos de ensayo, a intervalos de 24 horas.

Tabla 7.5.a.  $[\text{CaCl}_2] = 0,5\text{N}$ .

$t_n$ (días)	$\chi_n$ (mm)							
	$\text{pH}_o$							
	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	18	15	12	11	12	13	11	10
2	24	21	16	16	15	18	15	12
3	29	24	20	19	19	21	17	14
4	32	27	21	21	25	23	19	-
6	-	-	-	-	-	-	-	18
7	39	30	25	21	-	30	25	19
8	47	-	-	-	-	31	26	20
9	-	-	-	33	-	32	-	-
10	-	-	-	-	-	34	-	21
15	-	-	-	-	-	-	-	23
16	-	-	30	-	-	40	-	-
17	-	-	-	-	-	-	-	24
18	-	-	-	-	-	42	-	-
20	-	-	-	-	53	-	-	-
28	-	-	-	-	-	48	9	-

Tabla 7.5.b.  $[\text{CaCl}_2] = 1\text{N}$ .

$t_n$ (días)	$X_n$ (mm)							
	$\text{pH}_o$							
	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	21	19	16	15	14	13	14	13
2	27	27	21	22	20	22	19	17
3	31	30	26	24	23	25	22	20
4	37	34	30	29	29	28	26	-
6	-	-	-	-	-	-	-	27
7	48	43	35	38	33	33	32	29
8	-	-	40	-	-	40	34	30
9	57	47	-	-	44	42	36	32
10	-	-	-	44	-	43	37	34
11	-	-	50	-	-	46	39	-
15	-	-	-	-	-	-	-	39
16	66	-	-	-	-	53	45	-
17	-	-	-	-	-	-	-	41
18	-	-	-	-	-	56	46	-
20	-	-	-	-	-	-	-	43
21	82	-	-	56	-	59	48	-
28	-	-	-	-	77	66	52	47

Tabla 7.6.a.  $\text{pH}_0=6$  ;  $[\text{CaCl}_2] = 0,5\text{N}$ .

$t_n$ (horas)	$x_n$ (mm)	$x_n^2$ (mm <sup>2</sup> )	
2	4,14	17,14	
5	7	49	
19	14	196	
24	15,4	237,16	$r = 0,933$
42	16,8	282,24	$a = 6,03$
48	22,4	501,76	
67	26,6	707,56	
141	29,4	864,36	
190	30,8	948,64	

Tabla 7.6.b.  $\text{pH}_0=6,5$  ;  $[\text{CaCl}_2] = 0,5\text{N}$ .

$t_n$ (horas)	$x_n$ (mm)	$x_n^2$ (mm <sup>2</sup> )	
2	4,2	17,64	
5	5,6	31,36	
19	11,2	125,44	
24	12,6	158,76	$r = 0,999$
42	16,8	282,24	$a = 7,08$
48	18,2	331,24	
67	21	441	
141	32,2	1.024	

Tabla 7.6.c.  $\text{pH}_0=7$  ;  $[\text{CaCl}_2] = 0,5N$ .

$t_n$ (horas)	$x_n$ (mm)	$x_n^2$ (mm <sup>2</sup> )	
2	4,2	17,64	
5	5,6	31,36	
19	9,8	96,04	
24	11,2	125,44	$r = 0,988$
42	14	196	$a = 5,28$
52	16,8	282,24	
67	21	441	
141	26,6	707,56	

Tabla 7.6.d.  $\text{pH}_0=7,5$  ;  $[\text{CaCl}_2] = 0,5N$ .

$t_n$ (horas)	$x_n$ (mm)	$x_n^2$ (mm <sup>2</sup> )	
2	4,2	6,64	
5	4,9	24,01	
19	8,4	70,56	$r = 0,993$
24	9,8	96,04	$a = 4,15$
42	12,6	158,76	
67	18,2	331,24	
141	23,8	566,44	



Tabla 7.6.e.  $\text{pH}_0=8$   $[\text{CaCl}_2] = 0,5\text{N}$ .

$t_n$ (horas)	$x_n$ (mm)	$x_n^2$ (mm <sup>2</sup> )
2	4,2	17,64
5	5,6	31,36
19	9,8	96,04
42	12,6	158,76
57	16,8	282,24
141	22,4	501,76

$$r = 0,988$$

$$a = 3,8$$

Tabla 7.6.f.  $\text{pH}_0=8,5$   $[\text{CaCl}_2] = 0,5\text{N}$ .

$t_n$ (horas)	$x_n$ (mm)	$x_n^2$ (mm <sup>2</sup> )
2	4,2	17,64
5	5,6	31,36
19	8,4	70,56
42	11,2	125,44
48	12,6	158,76
52	16,8	282,24
67	18,2	331,24
141	21	441
190	33,6	1.128,76

$$r = 0,941$$

$$a = 4,85$$

Tabla 7.6.g.  $\text{pH}_0=9$  ;  $[\text{CaCl}_2] = 0,5\text{N}$ .

$t_n$ (horas)	$x_n$ (mm)	$x_n^2$ (mm <sup>2</sup> )	
2	4,2	17,64	
5	6,3	39,69	
19	10,5	110,25	
24	12,6	158,76	
42	16,1	259,21	$r = 0,996$
48	16,8	282,24	$a = 5,3$
67	21	441	
141	27,3	745,29	
146	28	784	
169	29,4	864,36	
190	30,8	948,64	

Tabla 7.6.h.  $\text{pH}_0=6$  ;  $[\text{CaCl}_2] = 1\text{N}$ .

$t_n$ (horas)	$x_n$ (mm)	$x_n^2$ (mm <sup>2</sup> )	
2	5,6	31,36	
5	9,8	96,04	
19	15,4	237,16	
24	18,2	331,24	$r = 0,952$
42	23,8	566,44	$a = 11,3$
48	28	784	
67	33,6	1.128,96	
141	43,4	1.883,56	
190	44,8	2.007,04	

Tabla 7.6.i.  $\text{pH}_0=6,5$  ;  $[\text{CaCl}_2] = 1\text{N}$ .

$t_n$ (horas)	$x_n$ (mm)	$x_n^2$ (mm <sup>2</sup> )
2	5,6	31,36
5	8,4	70,56
19	14,	196
24	15,4	237,16
42	21	441
48	22,4	501,76
52	23,8	566,44
67	29,4	864,36
141	39,2	1.536,64
190	47,6	2.265,76

$$r = 0,952$$

$$a = 11,3$$

Tabla 7.6.j.  $\text{pH}_0=7$  ;  $[\text{CaCl}_2] = 1\text{N}$ .

$t_n$ (horas)	$x_n$ (mm)	$x_n^2$ (mm <sup>2</sup> )
2	4,2	17,64
5	5,6	31,36
19	12,6	158,76
24	14	196
42	18,2	331,24
52	21	441
67	26,6	707,56
141	32,2	1.036,84
169	36,4	1.324,96
190	37,3	1.428,84
237	42	1.764
309	46,2	2.134,44
526	58,8	3.457,44

$$r = 0,996$$

$$a = 6,94 \approx 7$$

Tabla 7.6.k.  $\text{pH}_0=7,5$   $[\text{CaCl}_2] = 1\text{N}$ .

$t_n$ (horas)	$x_n$ (mm)	$x_n^2$ (mm <sup>2</sup> )	
2	4,2	17,64	
5	5,6	31,36	
19	12,6	158,76	
42	16,8	282,24	
52	19,6	384,16	$r = 0,972$
67	23,8	566,44	$a = 6,3$
141	30,8	948,64	
190	33,6	1.128,96	
237	39,2	1.536,64	
356	47,6	2.265,76	

Tabla 7.6.l.  $\text{pH}_0=8$  ;  $[\text{CaCl}_2] = 1\text{N}$ .

$t_n$ (horas)	$x_n$ (mm)	$x_n^2$ (mm <sup>2</sup> )	
2	4,2	17,64	
5	7	49	
19	11,2	125,44	
24	12,6	158,76	$r = 0,989$
42	16,8	282,24	$a = 5,4$
67	23,8	566,44	
141	29,4	864,36	
190	32,2	1.036,84	
309	39,2	1.536,64	

Tabla 7.6.m.  $\text{pH}_0=8,5$  ;  $[\text{CaCl}_2] = 1\text{N}$ .

$t_n$ (horas)	$x_n$ (mm)	$x_n^2$ (mm <sup>2</sup> )
2	5,6	31,36
19	11,2	125,44
42	15,4	237,16
48	16,8	282,24
67	22,4	501,76
141	32,2	1.036,84
190	33,6	1.128,96
309	39,2	1.536,64
356	49	2.401
937	54,6	2.981,16

$r = 0,922$

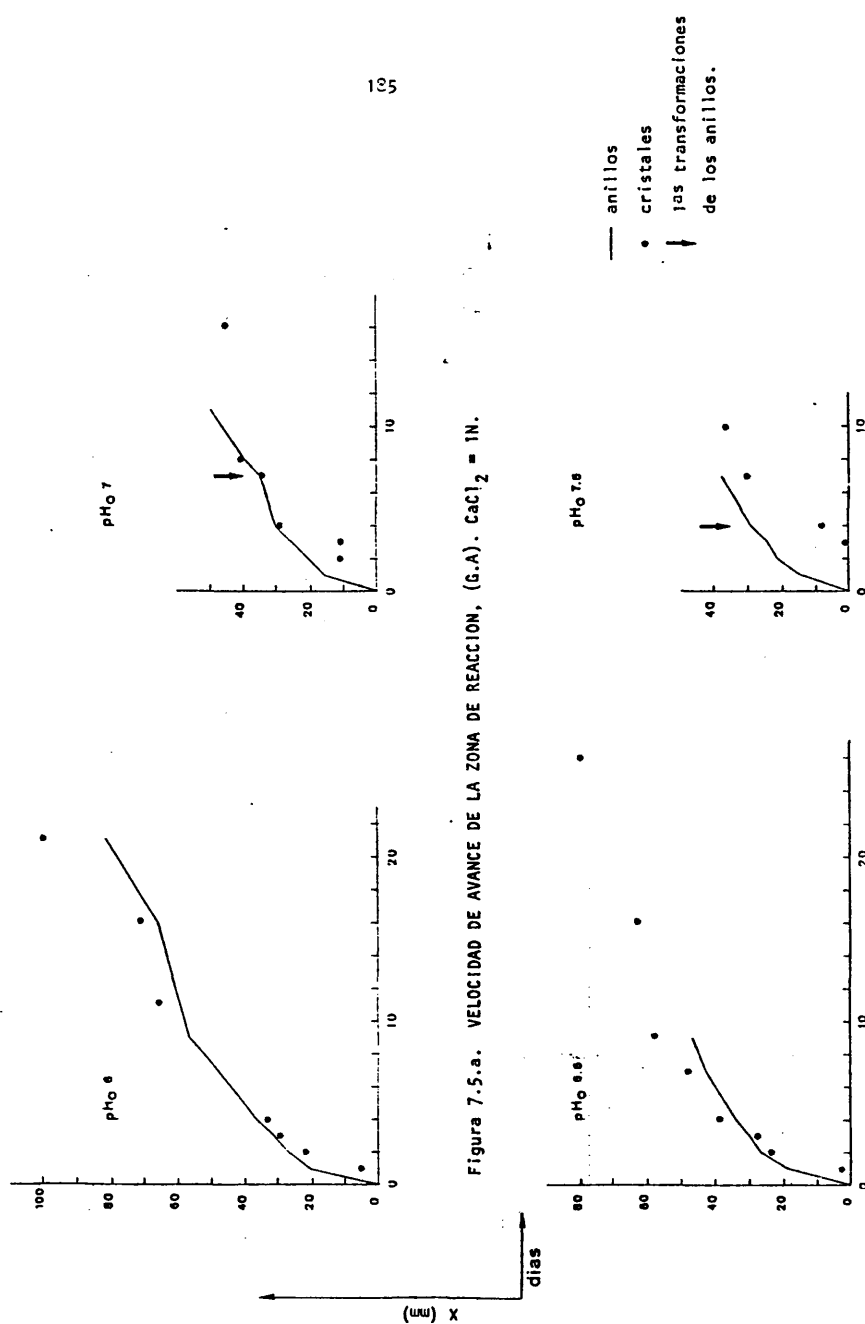
$a = 3,9$

Tabla 7.6.n.  $\text{pH}_0=9$  ;  $[\text{CaCl}_2] = 1\text{N}$ .

$t_n$ (horas)	$x_n$ (mm)	$x_n^2$ (mm <sup>2</sup> )
2	4,2	17,64
5	7	49
19	12,6	158,76
24	14	196
42	18,2	331,24
48	19,6	384,16
52	21	441
67	26,6	707,56
141	33,6	1.128,96
169	36,4	1.324,96
190	39,2	1.536,64
237	42	1.764
309	46,2	2.134,44
356	49,0	2.401
405	51,8	2.683,24
481	56	3.136
601	61,6	3.794,56

$r = 0,996$

$a = 6,7$



↓ las transformaciones de los anillos.

• cristales

— anillos

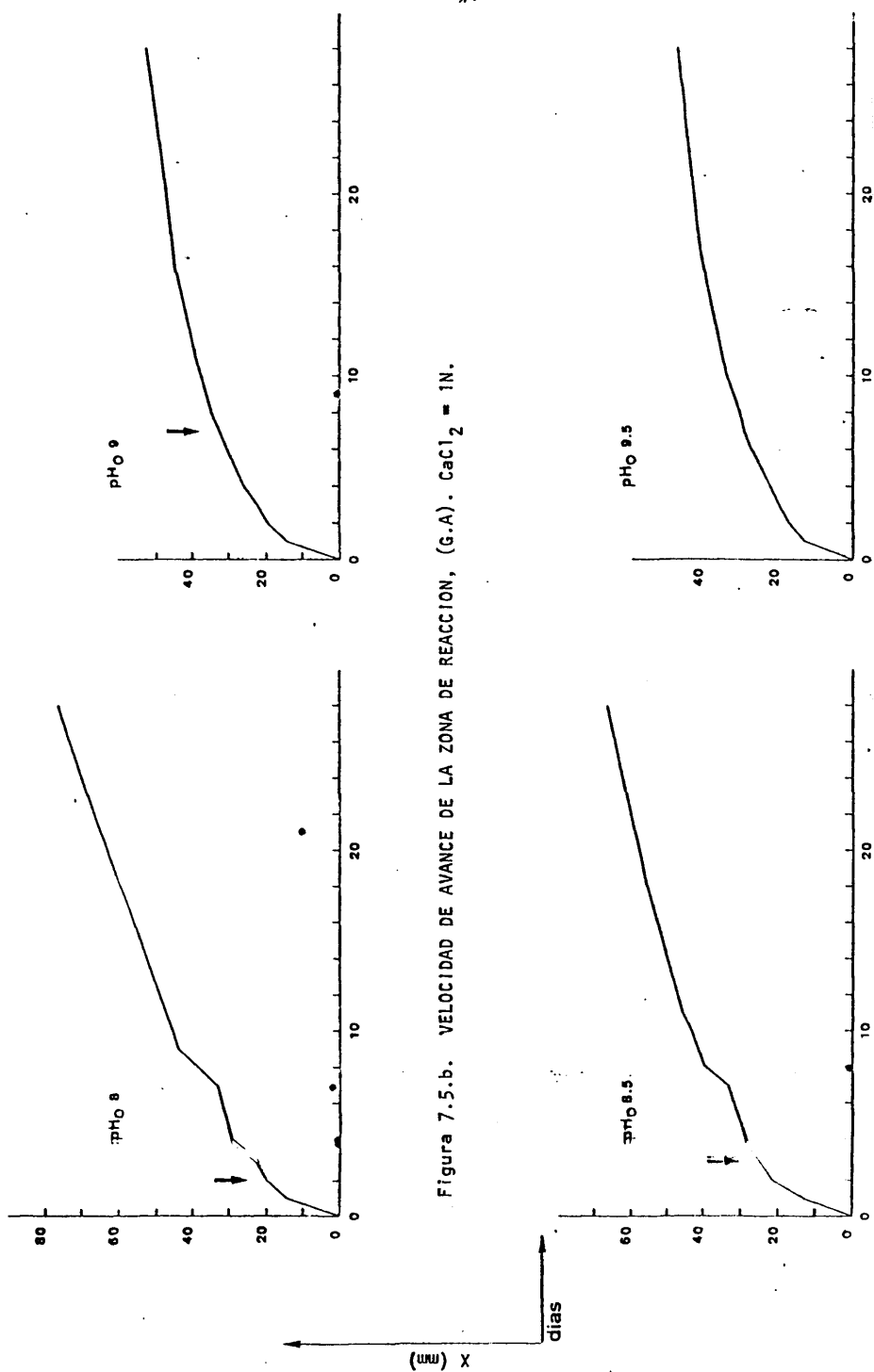
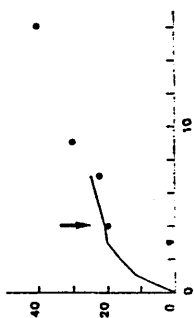


Figura 7.5.b. VELOCIDAD DE AVANCE DE LA ZONA DE REACCION, (G.A).  $\text{CaCl}_2 = 1\text{N}$ .

pH 7



pH 6

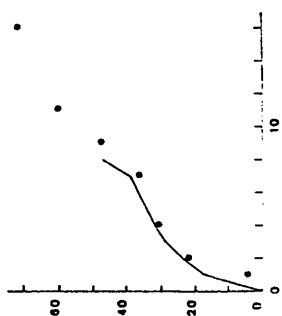
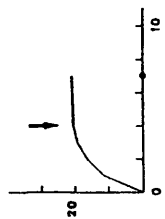
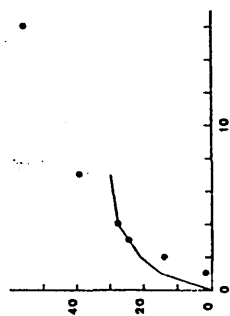


Figura 7.5.c. VELOCIDAD DE AVANCE DE LA ZONA DE REACCION, (G.A).  $\text{CaCl}_2 = 0.5N$ .

pH 7.5



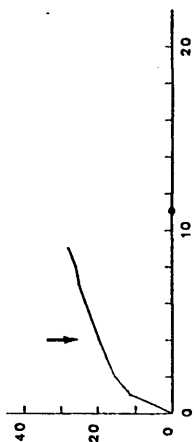
pH 6.5



— anillos  
• cristales  
↓ las transformaciones de los anillos.



pH 9



pH 8

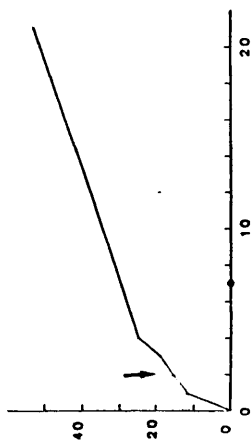
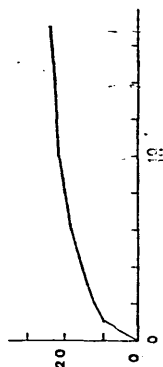
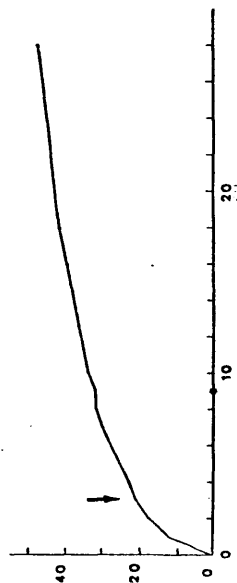


Figura 7.5.d. VELOCIDAD DE AVANCE DE LA ZONA DE REACCION, (G.A).  $\text{CaCl}_2 = 0,5N$ .

pH 9.5



pH 8.5



— anillos  
• cristales  
↓ las transformaciones  
de los anillos.

Comparando las diferentes gráficas se observa como, en general, la velocidad de avance de la zona de reacción decrece con el tiempo, con la alcalinidad inicial del medio y con la concentración del  $\text{CaCl}_2$ .

En relación con los otros fenómenos ocurridos durante el proceso se verifica que el  $t_n$  correspondiente a la aparición de los cristales de brushita aumenta a medida que el  $\text{pH}_0$  se hace más básico y, en este mismo sentido, disminuye su densidad de nucleación. Las transformaciones - sufridas por los anillos empiezan a observarse primero en los experimentos de  $\text{pH}_0$  8 y 8,5.

Este comportamiento general incluye el caso de - las experiencias realizadas con  $\text{pH}_0$  9,5, donde la precipitación del OCP se - produce de forma continua durante todo el proceso.

En la segunda serie estudiada (tablas 7.6) se midieron los valores de  $X_n$  sobre colecciones de fotografías, tomadas sistemáticamente durante todo el proceso, a intervalos aproximados de 3 horas el primer día y 6 en los días sucesivos.

Sin embargo, aunque el método empleado permite realizar minuciosamente todas las medidas descritas, existen algunos factores que dificultan o podrían dificultar su determinación exacta. Así, a los pocos minutos de iniciarse el proceso ( $<30$ ) se precipitan una serie de anillos muy finos y próximos entre sí que ofrecen el aspecto de una precipitación continua (sobre todo en el caso de los  $\text{pH}_0$  más básicos, 8,5 y 9). Debido a su gran proximidad y a la rapidez con que se constituyen, resulta muy difícil controlar su posición y el tiempo que tardan en formarse.

La formación del resto de los anillos no se produce tan rápidamente, por lo que resultan más fáciles de medir aunque, en oca-

siones, ésto no se logre hacer con exactitud. Nosotros tomamos como límite entre las diferentes medidas la parte central aproximada de cada anillo (el espesor medio de estos oscila entre 0,5 y 2 mm según los casos). La interfase gel-solución se colapsa gradualmente en el transcurso del proceso, llegando a descender 2 y 3 mm, lo que introduce nuevos errores difíciles de corregir, sobre todo en las medidas de los anillos más alejados de la interfase. Finalmente, no sabemos la influencia de los otros fenómenos ocurridos durante este proceso, como son la formación simultánea de cristales de brushita con los anillos o las transformaciones sufridas por estos.

Hay dos leyes que determinan la formación de los anillos de Liesegang:

-Ley del tiempo (Morse-Pierce, 1903):

$$x_n^2 = at_n \quad [7.24]$$

(Donde  $x_n$  es la distancia del anillo a la interfase en el tiempo  $t_n$  y  $a$  es la constante de tiempo).

-Ley espacial (Jablczynski, 1923):

$$x_n = \alpha S^n \quad [7.25]$$

(Siendo  $S = x_n - x_{n-1}$  y  $\alpha$  la constante de espacio).

Representando nuestros valores experimentales de  $x_n^2$  frente a  $t_n$  deberíamos obtener una recta, si es que se cumple la primera ley. En las tablas 7.6 se muestran además de  $x_n$  y  $t_n$  los valores de  $x_n^2$  y el

coeficiente de correlación,  $r$ , determinado entre todos los pares  $x_n^2$  y  $t_n$  correspondientes a cada  $pH_0$  y concentraciones de  $CaCl_2$  experimentadas. Los valores obtenidos oscilan entre 0,922 y 0,999 e indican, por tanto, una buena relación lineal entre  $x_n^2$  y  $t_n$ . La pendiente de la recta de regresión que relaciona  $x_n^2$  y  $t_n$  en cada caso (tablas 7.6) nos va a dar el valor de la constante de tiempo,  $a$ , (ec. 7.24).

En la figura 7.6 se representan los valores de  $a$  frente al  $pH_0$  para concentraciones 0,5 y 1N de  $CaCl_2$ . En ambas gráficas se observa como, en general, la constante de tiempo desciende a medida que aumenta el  $pH_0$  y cuando la concentración del  $CaCl_2$  es 0,5 N. Por otro lado, el espacio existente entre los anillos también disminuye en los  $pH_0$  más alcalinos (fig. 6.9 y 6.10).

Arora et al. (1982) atribuyen este descenso a la reducción de tamaño experimentada por los poros del gel cuando su  $pH_0$  es más básico, lo que haría disminuir la velocidad de difusión de los reactivos, incrementándose con ello el tiempo de formación de los anillos. Además consideran que al estar, en el caso del gel activo, uno de los reactivos uniformemente distribuido por toda la columna de difusión, la disminución del tamaño de los poros afectará especialmente a la difusión del otro, en nuestro caso el  $CaCl_2$ , que podrá recorrer distancias más pequeñas.

Sin embargo, Isemura (1939) considera que en el caso de iones ligeros, como el  $Ca^{2+}$ , la difusividad no debe estar decidida por el  $pH_0$  del gel, ya que su radio iónico (0,99 Å) es inferior al de los poros del gel (0,1 a 4µ, Henisch, 1970). En este caso, factores tales como la concentración de los electrolitos que intervienen en la reacción podrían ser decisivos para el comportamiento de las constantes de tiempo y espacio. Así,

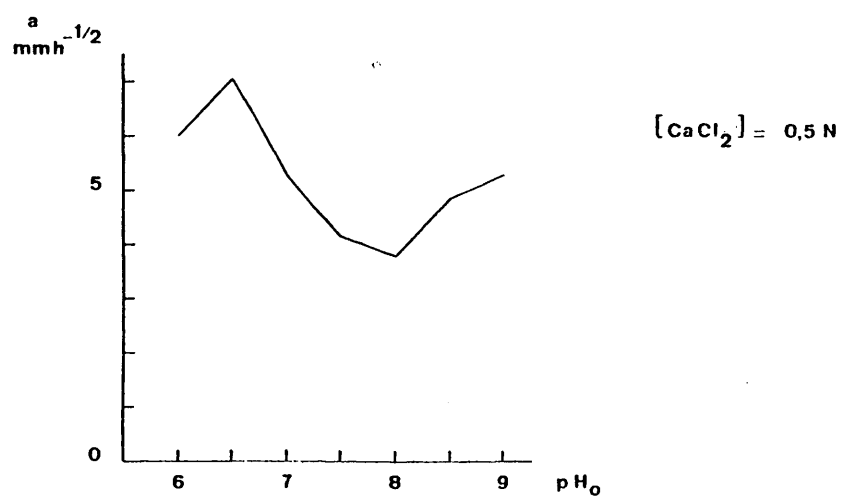
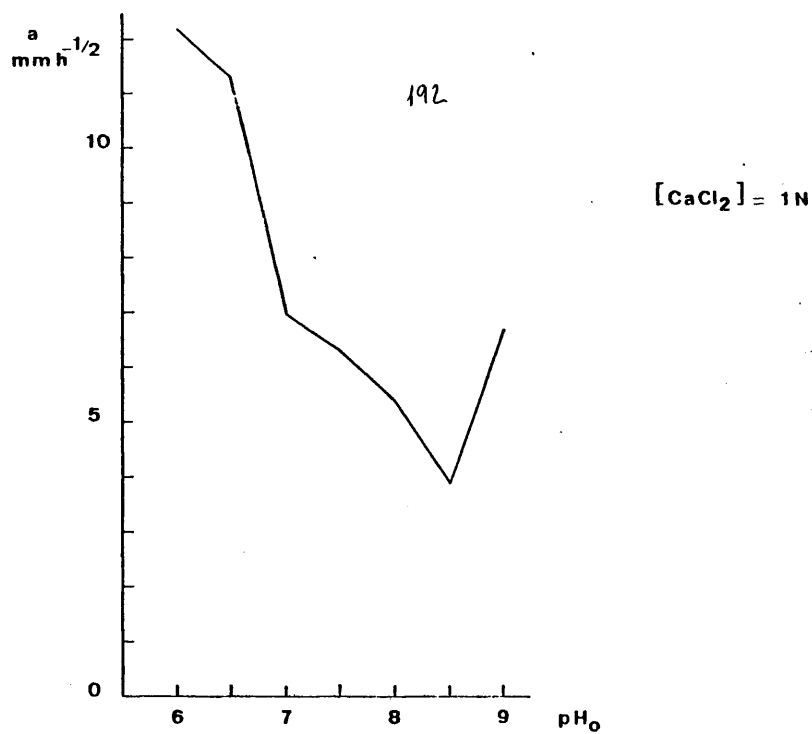


Figura 7.6. VARIACION DE LA CONSTANTE DE TIEMPO ( $a$ ) CON EL  $pH_0$  DEL GEL.

aunque el  $\text{pH}_0$  mida la acidez del gel, también indica la concentración del electrolito que lleva incluido, en nuestro caso el  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , y la concentración de este disminuye a medida que nos aproximamos a  $\text{pH}_0$  más básicos ( $2,28 \times 10^{-1}$  a  $2,2 \times 10^{-2} \text{M}$ ). Por otra parte el  $\text{pH}_0$  del gel introduce cambios en la solubilidad del compuesto que precipita, lo cual, como ya se ha visto en el apartado 7.1, es de gran importancia para la formación de los fosfatos de calcio.

Estas observaciones se comprenden mejor si consideramos, en primer lugar, las condiciones impuestas por García-Ruiz (1980) para la formación del primer precipitado en gel de sílice (apdo. 4.1):

$$C_A \cdot C_B > P_{sAB} \quad [7.26]$$

$$C_A = C_B \quad [7.27]$$

(donde  $P_{sAB}$  es el producto de solubilidad de la sustancia AB y C la concentración de los reactivos A y B).

Si consideramos dos de nuestros experimentos, uno realizado en medio ácido, 1, y otro en medio básico, 2, tendremos que antes de producirse el primer precipitado:

$$\text{pH}_{o1} < \text{pH}_{o2} \implies C_{oA1} > C_{oA2} \quad [7.28]$$

(en este ejemplo  $C_{oA}$  se refiere a la concentración inicial del electrolito incluido dentro del gel, es decir, el  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

La concentración de  $\text{CaCl}_2$  será la misma en los

dos experimentos y por tanto:

$$C_{O_{B_1}} = C_{O_{B_2}} \quad [7.29]$$

Una vez precipitado el primer anillo en la interfase se produce una disminución de  $C_{O_A}$  en las proximidades de dicho precipitado y habrá aporte de A hacia la interfase tanto en el experimento 1 como en el 2. Al cumplirse 7.28 tendremos que el gradiente de concentraciones será diferente en ambos experimentos.

Si consideramos que C es una función exponencial decreciente de X y t (García-Ruiz y Miguez, 1982) tendremos que la formación del segundo anillo, que tiene lugar cuando se cumple 7.26, es decir que  $C_{A_1} = C_{A_2}$ , se debería producir antes y más próxima a la interfase en el experimento 1 que en el 2.

Sin embargo en los ejemplos considerados sucede al contrario, siendo la distancia entre interfase y anillos mayor en el caso 1 que en el 2:  $X_1 > X_2$ . Esto podría deberse a dos causas:

-El coeficiente de difusión varía con el pH del medio de manera que  $D_{A_1} < D_{A_2}$ . Esto no ha sido nunca comprobado experimentalmente y además, teniendo en cuenta que el valor de dicho coeficiente es del orden de  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sg}^{-1}$  su influencia no parece ser decisiva en este caso.

-La concentración de equilibrio varía con el pH. Si la solubilidad del OCP "precursor" disminuye efectivamente cuando el pH es más alcalino, tendríamos que al formarse el segundo precipitado  $C_{A_1} \neq C_{A_2}$  al ser  $C_{A_1} > C_{A_2}$ . Esta segunda posibilidad no solo explicaría nuestros resultados experimentales sino que,

además, coincide con la mayoría de las observaciones realizadas por otros investigadores acerca de la solubilidad de estos compuestos (Corbridge, 1980, - Brown, 1973).

Cuando el  $pH_0$  es muy alto, 8,5 y 9, se produce - - - un aumento en el valor de la constante de tiempo. Esta variación de  $a$  podría - - - deberse a la presencia de grupos  $CO_3^{=}$  en el medio que activaran la precipitación de los fosfatos en dichos valores del pH. Efectivamente, Blank et al. - - - (1968, 1971), demuestran la presencia de carbonatos en el silicato sódico comercial empleado para preparar los geles. Además, a medida que el medio se - - - hace más alcalino, aumenta la relación  $CO_3^{=}/HCO_3^{-}$  de tal forma que a pH 8,3 casi todo el carbonato está en forma de grupos  $CO_3^{=}$ . De hecho, García Ruiz (1980) utiliza dichos valores de pH para la obtención de  $CaCO_3$  por difusión de una - - - solución de  $CaCl_2$  en geles inertes de silicato sódico acidificados exclusivamente con HCl.

A  $pH_0$  6,5 y concentración de  $CaCl_2$  0,5N se observa un aumento anómalo en la constante de tiempo. Este hecho podría atribuirse a un enmascaramiento experimental, ya que en este tubo la densidad de cristales de brushita crecidos a la vez que los anillos es extremadamente alta en - - - relación con los demás experimentos de la serie.

#### 7.2.1.2. POSICION DE LOS PRECIPITADOS FORMADOS EN GEL ACTIVO CON $CaCl_2$ 0,1N.

En este caso, los precipitados adoptan con respecto a la interfase gel-solución unas orientaciones especiales que no se observan en los demás experimentos ensayados (aptdo. 6.2.1.2).

Como ya se ha visto anteriormente, una vez que -



se produce el primer precipitado en la interfase habrá aporte de los reactivos ( $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{A}^-$  y  $\text{CaCl}_2:\text{C}^+$ ) hacia esta zona de manera que dicho flujo vendrá regulado por la relación de concentraciones  $\text{A}^-/\text{C}^+$  aplicada.

En la tabla 7.2 se muestra que las concentraciones del  $\text{A}^-$  que determinan los diferentes  $\text{pH}_0$  del gel en este tipo de experimentos son siempre superiores a la del  $\text{C}^+$  utilizada:

$$[\text{A}^-] : 2,28 \times 10^{-1} \text{M para } \text{pH}_0 \text{ 4 y } 1,45 \times 10^{-1} \text{M para } \text{pH}_0 \text{ 9}$$

$$[\text{C}^+] : 5 \times 10^{-2} \text{M}$$

De esta forma se explicaría la posición de los precipitados formados en geles con  $\text{pH}_0$  superior a 6, siempre por encima de la interfase y creciendo en la solución que contiene al  $\text{C}^+$  (fig. 6.16). Sin embargo, cuando el  $\text{pH}_0$  es inferior o igual a 6 crecen cristales de brushita por debajo de la interfase y en el gel. Si consideramos que la brushita está constituida por  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HPO}_4^-$  y que la concentración de este último en  $\text{pH}_0$  6 es de  $1,23 \times 10^{-2} \text{M}$ , disminuyendo a partir de dicho valor a medida que los  $\text{pH}_0$  son más ácidos, podría explicarse también la situación de estos cristales atendiendo al mismo razonamiento que en el caso de  $\text{pH}_0$  superior a 6.

#### 7.2.2. POSICION DE LOS PRIMEROS PRECIPITADOS OBTENIDOS EN GEL INERTE.

La situación adoptada por las primeras fases que precipitan en la variante del tubo en U se ajusta al siguiente esquema general:

- $\text{pH}_0=8$ . Se sitúa próximo al reactivo de menor concentración y, cuando las concentraciones de los reactivos son iguales, lo hace en la mitad de la columna de difusión o bien se aproxima al catión.

- $\text{pH}_0=7$ . Los diferentes precipitados que se pueden formar en este  $\text{pH}_0$  se sitúan por lo general más próximos al catión, acercándose algo hacia la rama del anión cuando disminuye la concentración de éste.

- $\text{pH}_0=6$ . El primer precipitado se sitúa siempre en la mitad del tubo - - - en U más próxima al catión.

Contrastando estos resultados con las condiciones de formación del primer precipitado, deducidas por García-Ruiz (1980), a partir de su modelo de transporte en esta variante de crecimiento (cap. 4), observamos las mismas pautas de funcionamiento, aunque la coincidencia no sea exacta. García-Ruiz atribuye estos desacuerdos teoría-experimento a que los coefficientes de difusión, que él considera constantes para elaborar su modelo, son en realidad una función no lineal de la concentración y ésta varía con la posición y el tiempo. Además prevé efectos de adsorción del gel sobre los iones que se difunden, que tampoco considera en su modelo.

### 7.3. CARACTERÍSTICAS TEXTURALES Y MORFOLÓGICAS DE LOS PRECIPITADOS.

García-Ruiz (1980) elabora una hipótesis explicativa del fenómeno del polimorfismo y las diferentes texturas que presentan algunas sustancias precipitadas en gel de sílice, basándose en las distintas sobresaturaciones estimadas a partir de su modelo de transporte y en la teoría de la nucleación y el crecimiento cristalino, sobre todo a altas sobresaturaciones. Un tratamiento similar aplicado a nuestro sistema de precipitación - nos va a permitir, asimismo, explicar las características texturales observadas en nuestros precipitados como el resultado de un proceso gobernado por la sobresaturación.

Iniciaremos este apartado revisando los diferentes tipos de nucleación que pueden ocurrir en nuestro medio de crecimiento y la influencia de sus variables características en las morfologías y texturas de las fases que nuclean. La confrontación de estos datos teóricos con nuestros resultados experimentales nos va a dar información, tanto de las condiciones que determinan sus características texturales, como de los posibles mecanismos que provocan las relaciones estructurales observadas entre ellas.

#### 7.3.1. POSIBILIDADES DE NUCLEACION EN GEL DE SILICE,

El proceso de nucleación se define como el paso de una fase homogénea en equilibrio metaestable a otra fase estable y de menor energía. Para que esto ocurra, por ejemplo a partir de una fase líquida, es necesario alcanzar un cierto grado de sobresaturación, además de superar la barrera energética necesaria para que se formen núcleos capaces de crecer.

Se definen asimismo tres mecanismos para la formación de núcleos. Si estos se forman en soluciones perfectamente limpias, sin partículas extrañas de ningún tipo, tenemos la "nucleación homogénea" o "espontánea". Sin embargo, en la mayoría de las situaciones prácticas, la presencia de impurezas es inevitable y éstas, al reducir la barrera energética, inducen a la nucleación "heterogénea" más que a la homogénea. Por otra parte, la nucleación heterogénea puede tener lugar a una sobresaturación menor que la homogénea.

Ambos mecanismos son formas de nucleación primaria, llamados así para distinguirlos de la nucleación secundaria que tiene lugar sólo cuando previamente existen semillas de la sustancia que va a cristalar.

lizar. Resulta evidente que este último tipo de nucleación no debe jugar un papel en la técnica de crecimiento elegida por nosotros, por lo que a continuación sólo vamos a referirnos a los dos tipos de nucleación primaria descritos.

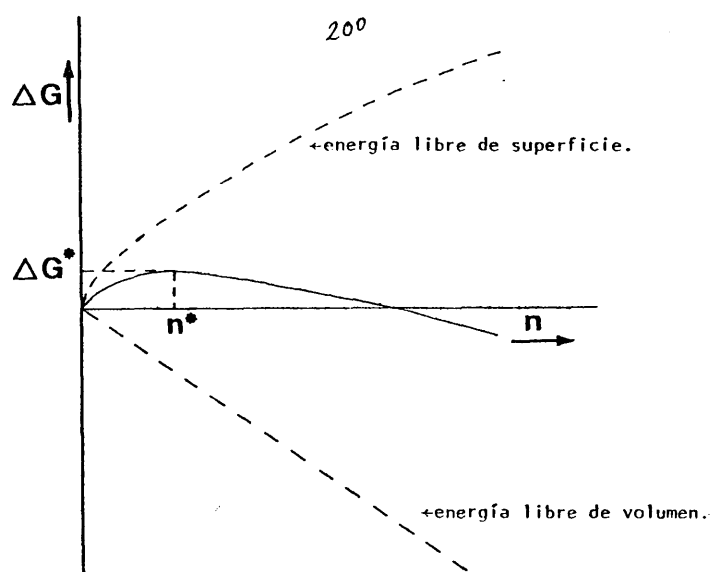
#### 7.3.1.1. NUCLEACION PRIMARIA.

Se considera que la nucleación homogénea se produce como resultado de una serie de reacciones bimoleculares entre moléculas o iones de soluto, que dan lugar a agregados ordenados de partículas estructurales. La formación de estos aglomerados provoca una variación en la energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ , que está condicionada por cierto valor crítico de la sobresaturación en el sistema:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{1}{\Omega} K T \ln \theta \quad [7.30]$$

siendo  $r$  el radio del aglomerado, considerado esférico,  $\sigma$  la energía superficial del aglomerado por unidad de superficie,  $\Omega$  el volumen atómico de las unidades de crecimiento que integran el aglomerado y  $\theta$  la sobresaturación.

El primer término en el lado derecho de la ecuación 7.3 supone un incremento positivo de la energía, pues responde al desarrollo de una superficie, es decir, hay absorción de energía por parte de dicha superficie. El segundo término representa un incremento negativo, pues se debe al paso líquido-sólido por formación del aglomerado. Representando los tres miembros de la ecuación 7.30 en función del tamaño del aglomerado (fig. 7.7.a) se observa un máximo,  $\Delta G^*$ , para cierto tamaño crítico,  $r^*$ , a partir del cual el núcleo aumenta de tamaño a la vez que disminuye su energía libre total. De



7.7.a. VARIACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS EN FUNCION DEL TAMAÑO DE UN AGLOMERADO. (n) (Ottens, 1973).

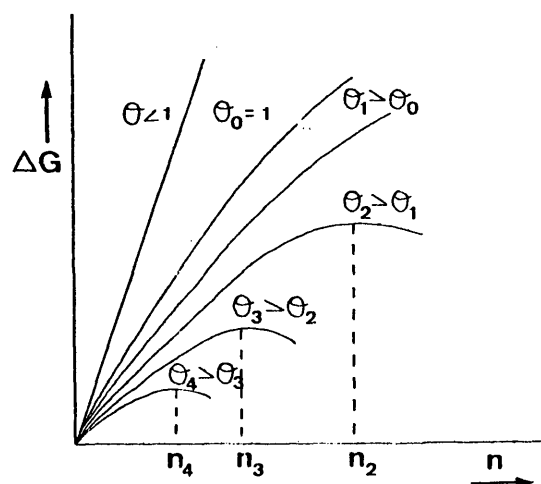


Figura 7.7.b VARIACION DEL TAMAÑO DEL NUCLEO CRITICO (n) CON LA SOBRESATURACION ( $\theta$ ). (García-Ruiz, 1980).

Derivando 7.30 con respecto a  $r$  se obtiene el valor del radio crítico haciendo  $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$

$$r^* = \frac{2\sigma\Omega}{KT \ln \theta} \quad [7.31]$$

Sustituyendo 7.31 en 7.30 se obtiene el valor de  $\Delta G^*$  necesario para alcanzar el tamaño crítico

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \sigma^3 \Omega^2 / (KT \ln \theta)^2 \quad [7.32]$$

Es decir, cuando aumenta la sobresaturación disminuye el tamaño del núcleo crítico y también la barrera energética necesaria para su formación.

La velocidad de nucleación,  $J$ , es el número de núcleos formados por unidad de tiempo y de volumen y se determina mediante la expresión:

$$J = K_n \exp \left[ -\frac{16\pi\Omega^2\sigma^3}{3K^3T^3 \ln^2 \theta} \right] \quad [7.33]$$

siendo  $K_n$  una constante empírica que incluye el factor de frecuencia o número de choques por segundo en el medio correspondiente.

Representando la velocidad de nucleación homogénea  $J$  respecto a la sobresaturación  $\theta$  (fig. 7.8.a) obtenemos el significado físico de la ecuación 7.33. Como puede observarse en esta curva, por debajo de una cierta sobresaturación crítica,  $\theta^*$ , el proceso de nucleación homogénea es inapreciable, mientras que, una vez alcanzado dicho valor, la velocidad de nucleación aumenta rápidamente y tiene lugar una "explosión" de núcleos. Dicha

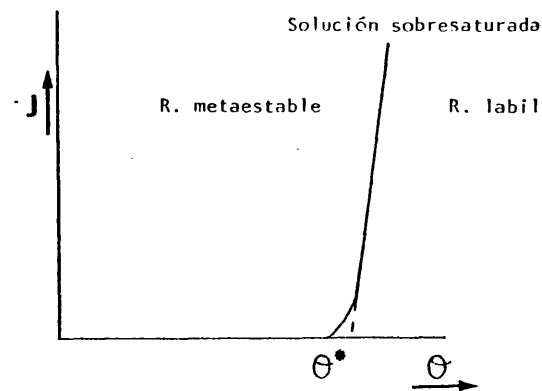


Figura 7.8.a. VELOCIDAD DE NUCLEACION HOMOGENEA ( $J$ ) EN FUNCION DE LA SOBRESATURACION. (Ottens, 1973).

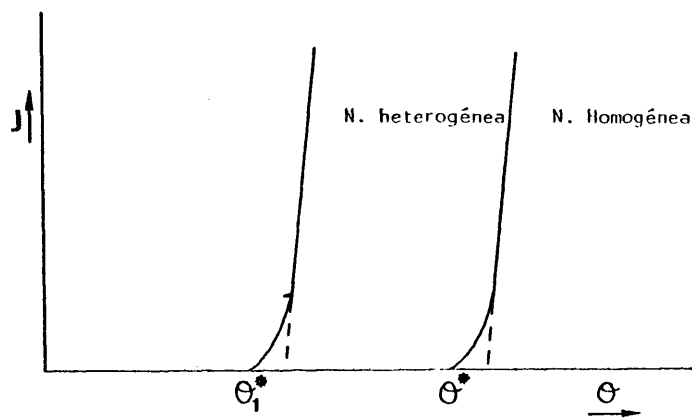


Figura 7.8.b. VELOCIDAD DE NUCLEACION HOMOGENEA Y HETEROGENEA PRIMARIA EN FUNCION DE LA SOBRESATURACION. (Ottens, 1973).

sobresaturación crítica nos señala dentro del campo de las soluciones sobresaturadas el límite entre dos regiones diferentes: la "metaestable" y la "lábil".

Sin embargo, aunque la sobresaturación crítica - necesaria para que tenga lugar la nucleación homogénea es muy alta, puede producirse nucleación por debajo de este valor siempre que existan sustratos sólidos extraños (partículas de polvo, paredes del cristalizador..). Se acepta que el fenómeno de la nucleación heterogénea se basa en un proceso de ordenación de las moléculas de soluto sobre la interfase del sustrato sólido, provocado por interacciones entre las moléculas de soluto y del sustrato. Dicho proceso reduce la energía libre de superficie en la ecuación de Gibbs y como resultado también se reduce el valor crítico de la sobresaturación.

La velocidad de nucleación heterogénea se determina a partir de una ecuación muy similar a 7.33. En la figura 7.8.b se representan las velocidades de nucleación homogénea y heterogénea, así como la sobresaturación crítica requerida en cada caso. De esta forma quedan limitadas dos regiones, una en la que la sobresaturación es  $\theta > \theta^*$ , donde tiene lugar la formación de numerosos núcleos como un fenómeno de precipitación química y otra, caracterizada por  $\theta_1^* < \theta < \theta^*$ , en la que pueden crecer monocristales o agregados cristalinos con diferentes texturas.

#### 7.3.1.2. PAPEL DE LA SOBRESATURACION. NUCLEACION NO CLASICA.

Para establecer la relación existente entre los diferentes grados de cristalinidad alcanzados por las diferentes fases nos apoyaremos en el concepto de velocidad de sobresaturación, definido por García Ruiz (1980) en relación con mecanismos de crecimiento controlados por difusión



(Cap. 4), como el intervalo de tiempo transcurrido desde que el producto de las concentraciones de los reactivos A y B, que se difunden, alcanza el valor del producto de solubilidad,  $P_{sAB}$ , de la substancia, AB, que precipita, hasta que se alcanza el valor de la concentración crítica,  $C_{AB}^*$ , a la que tiene lugar la formación de un núcleo estable y que es algo superior a  $P_{sAB}$  (ec. 4.2). La sobresaturación crítica,  $\theta^*$ , en la zona de reacción equivale, por tanto, a la relación entre  $C_{AB}^*$  y  $P_{sAB}$  (ec. 4.1). Como ya se ha visto en capítulos anteriores, este autor impone además la condición de que en dicha zona las concentraciones de los reactivos  $C_A$  y  $C_B$ , cuyo producto determina  $C_{AB}^*$ , deben ser iguales. Así, mediante las siguientes expresiones:

$$C_{AB} = C_{0A}^2 \operatorname{erfc}^2 \frac{L}{4\sqrt{D_A t}}; (C_{0A}=C_{0B} \text{ y } D_A = D_B), \quad [7.34]$$

$$C_{AB} = C_{0A}^2 \operatorname{erfc}^2 \frac{L}{2\sqrt{t(\sqrt{D_A} + \sqrt{D_B})}}; (C_{0A}=C_{0B} \text{ y } D_A \neq D_B), \quad [7.35]$$

calcula  $C_{AB}$  en función del tiempo para todos los puntos de la columna de difusión en que  $C_A=C_B$  y obtiene en todos los casos que  $C_{AB}$  es una función decreciente del tiempo, determinando, además, la velocidad de sobresaturación correspondiente a cada uno de ellos (L es la longitud de la columna de difusión,  $D_A$  y  $D_B$  los coeficientes de difusión de los reactivos y  $C_{0A}$  y  $C_{0B}$  sus concentraciones iniciales).

En la figura 4.2 se reproducen dos curvas que obtiene al aplicar las ecuaciones 7.36 y 7.37 a dos experimentos simulados. En el primero de ellos se trata de obtener una sustancia muy poco soluble:  $P_s = 10^{-35}$ . Suponiendo que para que dicha sustancia forme un núcleo crítico es necesario alcanzar una concentración crítica  $C^* = 10^{-35}$ , tendremos que la sobresa

turación crítica en la zona de reacción debe ser:

$$\theta^* = \frac{10^{-33}}{10^{-35}} = 10^2$$

La velocidad de sobresaturación será entonces:

$$R_{\theta}^* = \frac{10^2}{t}$$

(siendo  $t$  el tiempo necesario para aumentar la concentración de  $10^{-35}$  a  $10^{-33}$ ).

En el segundo experimento la sustancia que se pretende cristalizar tiene un producto de solubilidad mayor:  $P'_s = 10^{-7}$ . Si la sobresaturación crítica es también  $10^2$  ( $C'^* = 10^{-5}$ ) tendremos que:

$$R_{\theta}^{*'} = \frac{10^2}{t'}$$

(siendo  $t'$  el tiempo necesario para que aumente la concentración de  $10^{-5}$  a  $10^{-7}$ ). En la figura 4.2 se pueden determinar los valores de  $t=0,5h$  y  $t'=15h$ , siendo entonces  $R_{\theta}^* = 200 \text{ mol/h}$  y  $R_{\theta}^{*'} = 6,66 \text{ mol/h}$ .

En general, la velocidad de sobresaturación necesaria para que se alcance un núcleo crítico de cualquier sustancia será mayor cuanto menor sea el producto de solubilidad de dicha sustancia. Así, en las curvas de  $R_{\theta}^*$  (fig. 4.2) se diferencian tres regiones caracterizadas por una velocidad de sobresaturación cualitativamente distinta.

En la región A, la velocidad de sobresaturación es lo suficientemente alta como para que la sustancia nucleee dentro de la 11a

mada "región de nucleación no clásica" (Sears, 1961). Como ya se ha visto anteriormente (ec. 7.31), cuando aumenta la sobresaturación disminuye el tamaño del núcleo crítico,  $r^*$ , así como el número crítico,  $i^*$ , de partículas que lo constituyen. En el caso de sobresaturaciones muy altas, el valor de  $r^*$  podría llegar a ser más pequeño que la arista de la celda elemental de la sustancia que nuclea (fig. 7.7.b) haciéndose estables, entonces, conjuntos moleculares tan pequeños que no sería energéticamente rentable la construcción de un edificio cristalino continuo, formándose núcleos muy heterogeneos. El crecimiento de estos agregados puede seguir dos caminos diferentes:

Si la sobresaturación se mantiene lo suficientemente alta como para que no varíe el tamaño de radio crítico considerado anteriormente, el agregado podrá crecer sin periodicidad a grandes distancias, obteniéndose un precipitado amorfo a los rayos X o de muy baja cristalinidad.

Si la sobresaturación disminuye lo suficiente como para que se aumente ligeramente el valor del radio crítico, tendría lugar un proceso de adsorción de núcleos por parte del aglomerado inicial y esto llevaría a texturas policristalinas de tipo esferulítico. Esta situación correspondería a la zona B de la curva en la que se observa un amortiguamiento de la velocidad de sobresaturación.

Finalmente, la velocidad de sobresaturación que determina la zona C de la curva corresponde a la región clásica de nucleación, en la que el fenómeno está regulado por la velocidad de aporte de los reactivos a la zona de precipitación y en la que es de esperar, por tanto, la formación de buenos monocristales.

### 7.3.2. GRADOS DE CRISTALINIDAD QUE PRESENTAN LOS FOSFATOS DE CALCIO OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE. JUSTIFICACION.

Los productos de la cristalización obtenidos, tanto en gel activo como inerte, presentan una serie de características texturales y morfológicas similares, observándose en ambos, además, los mismos fenómenos de transformación que, como veremos más adelante, vamos a explicar, de forma cualitativa, en base a las distintas sobresaturaciones alcanzadas durante su proceso de crecimiento.

Así, el OCP "precursor", cuyo diagrama de DRX responde al de un compuesto pobremente cristalizado similar al OCP, (fig. 6.20 a 6.23), puede precipitar de forma continua, dando lugar a bandas o bien rítmicamente, a determinados intervalos de tiempo y espacio, formando anillos de Liesegang (fig. 6.9 y 6.10). Ambos tipos de precipitados se constituyen cuando el producto de las concentraciones de los reactivos que intervienen en el proceso alcanzan o superan el valor del producto de solubilidad del OCP "precursor" y por otra parte se consideran, en el contexto de la teoría de la nucleación, como el resultado de un fenómeno de nucleación homogénea definido por valores muy altos de la sobresaturación (Ganguly, 1927, Lloid y Mokanek, 1931). Por consiguiente cada anillo formado delimita las regiones de la columna de gel donde el sistema ha alcanzado la máxima sobresaturación respecto al OCP "precursor". O lo que es igual, las regiones en que la sobresaturación es inferior a la necesaria para que se produzca nucleación homogénea y en las que, por tanto, habría posibilidades de nucleación heterogénea primaria de OCP "precursor" es decir, siempre que existan sustratos sólidos que disminuyan la barrera energética necesaria para su formación.

Estas regiones se van a localizar, lógicamente, en las proximidades de los anillos, y en ellas, deberían nuclear monocristales o agregados cristalinos, más o menos defectuosos, de dicho compuesto. En efecto, esto es lo que ocurre, teniendo lugar la formación de unos núcleos translúcidos (fig. 6.38), en cuyo interior se observa una matriz extraña (fig. 6.48), que no presentan difracción de rayos X ni muestran, aparentemente, ninguna textura cristalina al ser observados bajo microscopía electrónica de reflexión (fig. 6.55), pero que, sin embargo, dan figuras de interferencia secundarias, cruces de Malta (fig. 6.49) al ser examinados bajo microscopía óptica. Estas figuras son típicas de texturas esferulíticas e indican la posible existencia de orden a pequeña escala. Por otra parte, en su espectro de infrarrojos (fig. 6.50) se determinan los mismos grupos aniónicos que en muestras identificadas mediante difracción de rayos X como verdadero OCP. A partir de estos datos podríamos admitir que dichos núcleos deben estar constituidos por un compuesto muy similar al llamado OCP "precursor" identificado en los anillos ya que, además, como veremos más adelante, ambos se comportan de la misma forma en determinadas condiciones.

Furedi-Milhofer et al (1973) proponen un mecanismo de precipitación del fosfato cálcico, a altas sobresaturaciones, basado en la nucleación homogénea y heterogénea de agregados micro o criptocristalinos que posteriormente se transforman en OCP y otras fases bien cristalizadas. Mientras que, cuando la sobresaturación es menor, obtienen, por nucleación heterogénea, agregados similares a nuestros núcleos "seudoesferulíticos" de OCP "precursor".

Por otra parte se han observado, en el caso de gel activo con  $\text{pH}_0$  8,5 y 9, unos haces de placas (fig. 6.56) identificados -

como OCP mediante difracción de rayos X (fig. 6.29) y espectroscopía de infrarojos (fig. 6.50).

Teniendo en cuenta que nos estamos refiriendo a un fenómeno de nucleación heterogénea, definido por una sobresaturación inferior a la necesaria para que se produzca la nucleación homogénea del OCP "pre cursor", ambos tipos de agregados serían el resultado, según lo visto en el apartado 7.3.1.2., de un proceso de nucleación no clásica, caracterizado por una velocidad de sobresaturación muy alta.

Esta posibilidad se explica mejor en relación con la tercera fase precipitada en nuestro sistema, la brushita, DCPD, que forma monocristales, crecidos a expensas de los anillos, mediante mecanismos que discutiremos más adelante, o bien de forma similar a los núcleos, es decir, en las franjas de gel limitadas por los anillos, y partiendo en ambos casos de las mismas condiciones experimentales iniciales. Así, si el producto de solubilidad del DCPD es del orden de  $10^{-7}$  y el correspondiente al OCP de  $10^{-47}$ , tendremos que para un mismo gradiente de concentración de los reactivos, el valor del producto de solubilidad del OCP se alcanzará  $10^{40}$  veces antes que el correspondiente al DCPD. Por tanto, si del DCPD se llegan a obtener monocristales (como es nuestro caso) el sistema se encontrará a una sobresaturación tan alta en relación con el OCP que este último se hallará en condiciones de presentar una nucleación no clásica y de constituir cristales defectuosos.

### 7.3.3. RELACIONES ESTRUCTURALES OBSERVADAS ENTRE LAS DIFERENTES FASES. JUSTIFICACION.

Como vimos en apartados anteriores, a medida que transcurre el proceso de crecimiento se observan, tanto en gel inerte como en activo, una serie de variaciones en las morfologías iniciales adoptadas por el OCP "precursor", anillos y núcleos "seudoesferulíticos", que culminan con la formación de otras fases distintas, OCP, DCPD, con las que guardan determinadas relaciones estructurales. Este comportamiento del OCP "precursor" presenta grandes analogías con el observado por diferentes investigadores en lo que ellos denominan ACP, precipitado "amorfo" que siempre precede a otras fases cristalinas más estables como HAP y OCP.

Su evolución se ha podido seguir bajo lupa binocular y microscopía óptica en el medio de crecimiento. En el caso de los núcleos de OCP "precursor" se observa como después de un cierto período (alrededor de 24 horas, fig. 6.39) nuclea sobre ellos una fase ordenada en forma de cristales prismáticos alargados (fig. 6.51), orientados en todas las direcciones del espacio y cubriendo el núcleo inicial de OCP "precursor". Estos cristales incrementan gradualmente su tamaño hasta constituir verdaderos esferulitos, que han sido identificados estructuralmente mediante difracción de rayos X como OCP (fig. 6.27 y 6.28), mientras que el volumen del núcleo inicial no parece sufrir ninguna variación. El examen de las secciones diametrales de estos esferulitos, realizado mediante microscopía electrónica de barrido, nos ha permitido comprobar que el núcleo se mantiene hasta el final del proceso sin mostrar, aparentemente, ninguna textura cristalina (fig. 6.52). Estas observaciones se oponen al modelo de transformación propuesto por Eanes (1980) en que sugiere la disolución total del ACP que actúa como sustrato para la nu

cleación del OCP (fig. 3.10).

Los anillos de Liesegang también sufren una transformación similar a la descrita, resultando finalmente recubiertos por una fase ordenada, consistente en cristales prismáticos alargados (fig. 6.57), que han sido identificados mediante difracción de rayos X como OCP (fig. 6.21). Todos estos resultados parecen apoyar las hipótesis de Furedi-Milhofer et al. (1973) y Young et al. (1982) quienes consideran la nucleación epitáctica de la fase cristalina sobre el ACP como principal mecanismo de transformación, aunque resulta difícil de explicar la nucleación epitáctica del OCP sobre un sustrato amorfo como un fenómeno de epitaxia "sensu stricto", es decir, como el crecimiento orientado de una fase sobre la superficie de otra con estructura similar (Royer, 1928).

Sin embargo, conviene indicar que en nuestros experimentos este fenómeno tiene lugar sobre los núcleos de OCP "precursor" que presentan cruces de Malta, al ser observados entre nícoles cruzados, lo cual indica la posible existencia en ellos de orden a pequeña escala. O bien sobre los anillos en cuyos diagramas de difracción de rayos X apunta siempre la reflexión más característica del OCP. (fig. 6.20 a 6.26).

Desde este punto de vista podríamos explicar la precipitación del OCP sobre el núcleo de OCP "precursor" como un fenómeno de nucleación heterogénea provocado por la caída de concentración a que da lugar la precipitación del OCP "precursor". Esta posibilidad se comprende mejor examinando la figura 7.9 en la que se muestra como varía la concentración de los reactivos respecto al tiempo en una columna de gel de sílice.

El diagrama se ha realizado por computador de for



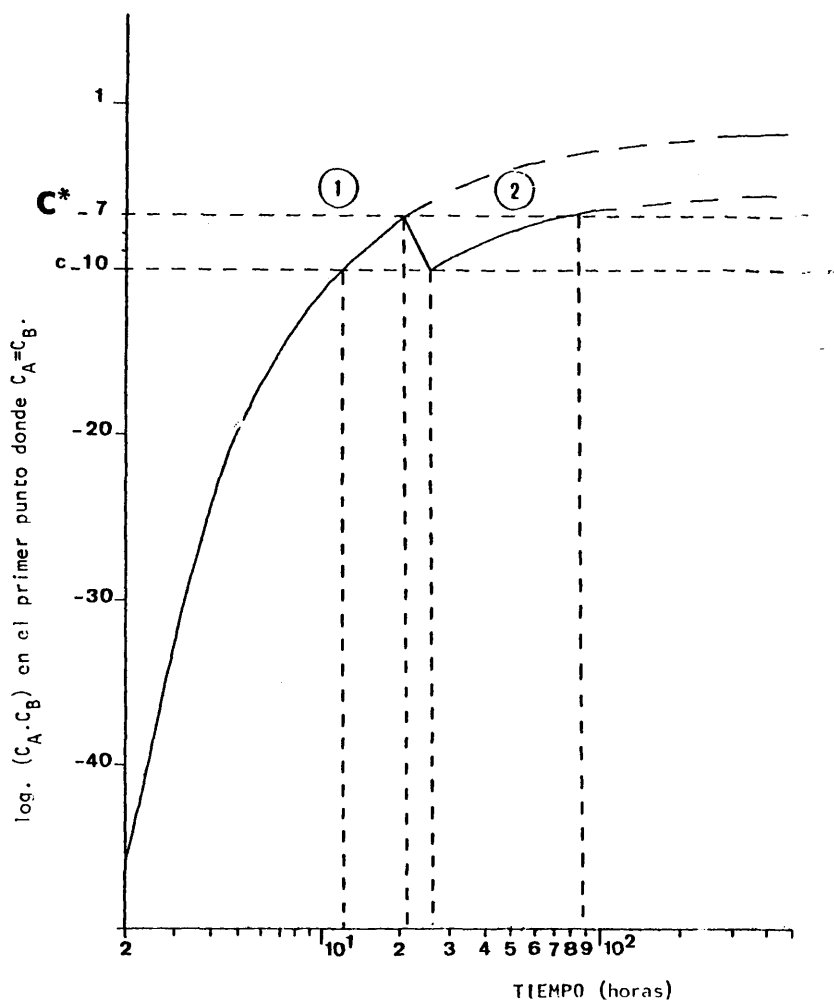


Figura 7.9. (ver texto).

$$1-R_0^* = 10^3/9 = 111 \text{ mol h}^{-1}.$$

$$2-R_0^* = 10^3/63 = 16 \text{ mol h}^{-1}.$$

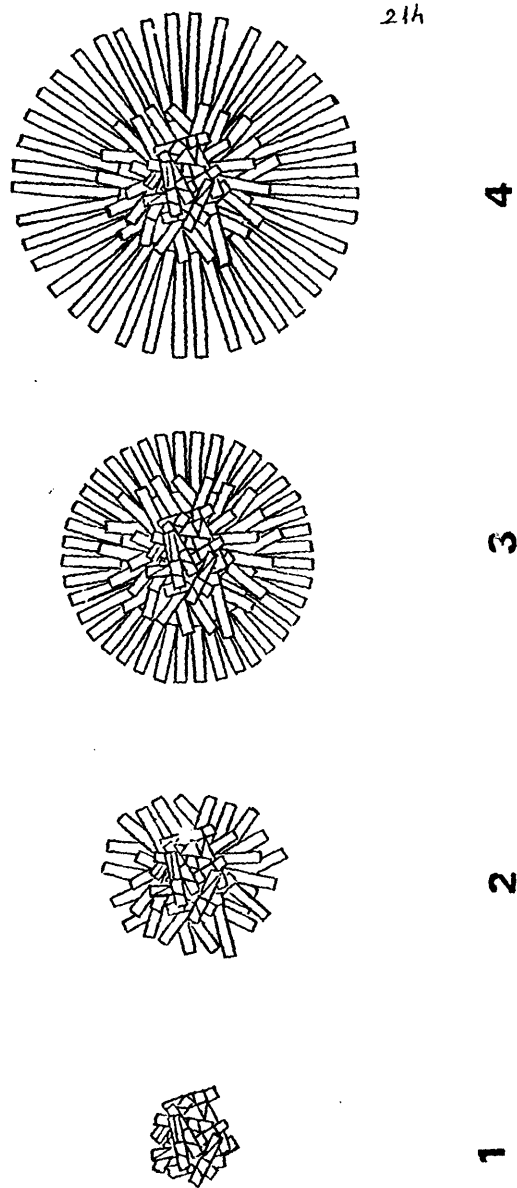
ma similar al de la figura 4.2, y corresponde al caso de un compuesto ideal - cuya concentración de equilibrio  $c$  es  $10^{-10}$  (Lopez-Acevedo y García-Ruiz, - 1982). Para que se produzcan agrupaciones estables del mismo sería necesario alcanzar una concentración crítica algo mayor:

$$c^* = c + \Delta c = 10^{-7}$$

En la figura 7.9 se determina que la velocidad de sobresaturación:  $R_0^* = 111 \text{ mol hr}^{-1}$ , es lo suficientemente alta como para que dicho compuesto se forme en la región de nucleación no clásica, obteniéndose un agregado muy defectuoso o - amorfo. Como consecuencia de la precipitación disminuye la concentración que toma el valor del equilibrio  $c$ . Sigue existiendo transporte iónico a la zona de reacción y, aunque a partir de este punto varían las condiciones límite im puestas para realizar la curva 7.9, es de suponer que el nuevo gradiente de - concentraciones siga una pauta muy similar a la que se había determinado para las condiciones iniciales con lo que, ahora, será mayor el tiempo necesario - para alcanzar nuevamente la concentración crítica disminuyendo así la veloci- dad de sobresaturación:  $R_0^* = 16 \text{ mol hr}^{-1}$ . En estas condiciones es posible que - el valor de la sobresaturación sea el adecuado como para que la nucleación - tenga lugar en la región clásica, formándose en consecuencia una fase ordena- da. Según este razonamiento podría representarse la evolución seguida por los agregados esferulíticos de OCP mediante un esquema como el de la figura 7.10.

Otro tipo de transformación observada en los ani- llos ha sido su reorganización interna en masas de cristales fibrosos (fig. 6. 59) o bien constituyendo agregados esferulíticos, que hemos podido detectar - bajo microscopía óptica a medida que se iban constituyendo, en el interior del

Figura 7.10. Modelo propuesto para la evolución de los agregados esferulíticos de OCP.  
 1-Nucleación no clásica de OCP "precursor". Disminuye la sobresaturación.  
 2-La sobresaturación aumenta más lentamente que en 1. Comienza a formarse una fase más ordenada. 3 y 4-Crecimiento de la fase ordenada.



cristalizador, y que finalmente presentan una textura interna como la que se muestra en la figura 6.58. Los productos resultantes de estas transformaciones han sido identificados mediante difracción de rayos X como OCP. Estos resultados, sin embargo, apoyan el segundo mecanismo de transformación propuesto por Eanes (1980), consistente en la disolución parcial del ACP y reprecipitación simultánea de OCP mediante un proceso de envejecimiento u. Ostwald Ripening.

Consideremos un anillo constituido por infinidad de diminutos núcleos de OCP "precursor", precipitado en condiciones de alta-sobresaturación. Suponiendo que dichos núcleos sean esféricos, su radio tendrá un tamaño crítico mínimo,  $r_1^*$ , determinado por la sobresaturación del medio  $\theta_1$  (ec. 7.31), en el instante  $t_1$  en que se produce el precipitado. Y es evidente que aquellas agrupaciones de tamaño  $r < r_1^*$  se disolverán.

Como resultado de la formación de núcleos en  $t_1$  decrece la sobresaturación en las proximidades del precipitado y en consecuencia aumentará el radio crítico de manera que  $r_2^* > r_1^*$ . Aquellas agrupaciones de radio inferior a  $r_2^*$  se disolverán lentamente pasando a formar parte del soluto. Estas moléculas así liberadas pueden incorporarse a otros núcleos de tamaño  $r \geq r_2^*$ . Como resultado de este fenómeno conocido como envejecimiento de Ostwald, "Ostwald Ripening", se obtiene un aumento del tamaño medio de grano y una disminución en la densidad de nucleación.

Si como en el caso de la técnica del gel de sílice el transporte se produce exclusivamente por difusión, puede demostrarse que el tamaño medio  $\bar{r}$  será una función del tiempo que vendrá dada por:

$$\bar{r} = (\sigma V_m^2 D_c t / \Omega RT)^{1/3}$$

(siendo  $\sigma$  la tensión superficial,  $V_m$  el volumen molecular,  $D$  el coeficiente de difusión,  $c$  la solubilidad,  $t$  el tiempo,  $\Omega$  el volumen atómico,  $R$  la constante de los gases perfectos y  $T$  la temperatura absoluta). Este fenómeno de envejecimiento nos puede explicar el fenómeno de disolución-recrecimiento observado en los precipitados de fosfato cálcico obtenidos en geles de sílice. Sin embargo, el cálculo del tamaño medio de los cristales en función del tiempo no se puede realizar por el momento en esta técnica, ya que la zona de precipitación no se puede considerar estrictamente como un sistema cerrado, ni conocemos con exactitud el flujo que tiene lugar a través de dicha zona. Además las variaciones locales de pH que se producen en el caso del gel activo complican el cálculo de la solubilidad de los compuestos que precipitan.

Por otra parte, es interesante destacar el papel que puede jugar el fenómeno de envejecimiento, no sólo en la modificación del tamaño de grano, sino también en la recristalización con cambio estructural. Si admitimos que nuestro precipitado obtenido en  $t_1$  tiene lugar como un fenómeno de tipo avalancha, dentro de la región de nucleación no clásica en régimen de alta sobresaturación, el fenómeno de disolución de las partículas de tamaño desfavorable estará regulado por el nuevo valor de la sobresaturación  $\theta_2 < \theta_1$ . Por tanto, el precipitado inicial formado en la región no clásica podrá dar lugar a través del envejecimiento de Ostwald a un nuevo precipitado más cristalino y mejor ordenado.

Además, es comprensible que a través de este fenómeno no pueden obtenerse individuos constituidos exclusivamente por material cristalino, ya que en él no se producen núcleos tridimensionales. Así, un precipitado recrecido, tendrá un núcleo o corazón de características similares en composición y estructura al del precipitado inicial y una capa externa

constituida por unidades de crecimiento más ordenadas, recrystalizadas bajo -  
 unas condiciones físico-químicas más suaves que las iniciales. Así, la textu-  
 ra de los esferulitos que componen los anillos de OCP precursor "transforma-  
 dos" en OCP, en los que se observa un núcleo central, aparentemente mal cris-  
 talizado (fig. 6.58), puede ser interpretada genéticamente como resultado de  
 un proceso de Ostwald Ripening.

Los resultados descritos parecen confirmar la -  
 hipótesis de Young y Brown (1982), apoyada por Nancollas (1982), quienes con-  
 sideran que la formación del OCP o del HAP se inicia siempre a partir de la -  
 hidrólisis de una fase inestable, estructuralmente similar al OCP, mediante -  
 mecanismos tales como epitaxia y Ostwald Ripening, como alternativa a la teo-  
 ría generalizada de que dicho precursor consiste en una fase inestable amorfa  
 o criptocrystalina, que denominan ACP, y para la que Betts y Posner (1981) su-  
 gieren una unidad estructural básica nueva, consistente en agrupaciones esfé-  
 ricas similares a la celdilla unidad del HAP, con una composición similar al  
 fosfato tricálcico, que mediante procesos de precipitación secundaria y meca-  
 nismos autocatalíticos se transforman en otras fases mejor cristalizadas y -  
 termodinámicamente estables.

Finalmente, los anillos, en determinadas condi-  
 ciones se disuelven total o parcialmente, observándose el crecimiento de cris-  
 tales de brushita en su lugar (fig. 6.11). Este fenómeno se produce a pH áci-  
 do (<5,5) donde, como ya comentamos en el apartado 7.1, el DCPD es la fase -  
 más estable, mientras que en estas condiciones, el  $\text{PO}_4^{3-}$  que compone al OCP, -  
 tiende a combinarse con  $\text{H}^+$  para producir  $\text{HPO}_4^{2-}$ , lo cual aumentaría la sobresa-  
 turación en relación con el DCPD, facilitándose así la nucleación heterogénea  
 de éste sobre la superficie de los anillos.

## 8. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

1-Mediante la aplicación de la técnica de crecimiento en gel de sílice y a partir de un mismo sistema de precipitación ( $\text{CaCl}_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ) se han obtenido cuatro fases de fosfato cálcico con diferentes composiciones, morfologías y texturas:

- DCPA: fosfato dicálcico anhidro (monetita). Cristales de hábito prismático.
- DCPD: fosfato dicálcico dihidratado (brushita). Cristales monoclinicos de hábito prismático o tabular, a menudo con desarrollo dendrítico.
- OCP: fosfato octacálcico. Agregados esferulíticos y anillos de Liesegang con textura esferulítica o fibrosa.
- Una serie de compuestos pobremente cristalizados, similares al fosfato octacálcico que hemos denominado OCP "precursor". Constituyen el núcleo central de los esferulitos de OCP o bien forman bandas de precipitación continua o anillos de Liesegang microcristalinos.

(cap. 6).

2-Las características particulares (cap. 4) de esta técnica nos han permitido:

- Observar directamente o por métodos ópticos tradicionales, la evolución seguida por las fases que precipitan y extraer la fase deseada en el momento más adecuado para su caracterización química y estructural (Aptdos. 6.2.2 y 6.2.3).
- Controlar y determinar la influencia de algunas variables que intervienen en el proceso. (cap. 5).
- Optimizar el tamaño de las diferentes fases cristalizadas. De hecho, se

han conseguido los mayores núcleos de OCP "precursor" obtenidos hasta este momento (en conocimiento del autor), de diámetro medio  $\approx 0,5$  mm. (Aptdo. 6.2.2).

3-Se han utilizado dos variantes de esta técnica, el gel activo y el gel inerte, obteniéndose en los dos casos los mismos precipitados. El desarrollo del proceso es, sin embargo, cuantitativamente distinto en ambas:

-En gel activo los fenómenos se producen más rápidamente, su frecuencia de repetición es mayor y la posición que adoptan en el interior de la columna de difusión está mejor determinada que en el gel inerte. Por ello, las experiencias realizadas con gel activo nos han proporcionado, sobre todo, una información generalizada del proceso mientras que las del gel inerte nos han facilitado el estudio detallado de algunos aspectos parciales del mismo. (Cap. 6).

4-La variante de crecimiento y la relación de concentraciones iniciales anión/catión,  $[A^-]_0/[C^+]_0$ , establecidas determinan la posición del primer precipitado y la dirección de avance de la zona de reacción:

-En gel activo el primer precipitado se sitúa en la interfase gel-solución o muy próximo a ella. La dirección del proceso de crecimiento subsecuente está determinado por la relación de concentraciones  $[A^-]_0/[C^+]_0$ :

$[A^-]_0/[C^+]_0 < 1$  la zona de reacción avanza hacia el gel ( $A^-$ ). (Aptdo. 6.2.1.1).

$[A^-]_0/[C^+]_0 > 1$  la zona de reacción avanza hacia la solución ( $C^+$ ). (Aptdos. 6.2.1.2 y 7.2.1.2).



5-En gel activo la concentración inicial del catión ( $\text{CaCl}_2$ ) determina el tamaño final de la zona de reacción que es más amplia cuanto mayor es dicha concentración, (aptdo. 6.2.1).

6-El  $\text{pH}_0$  del gel determina:

- Características del primer precipitado. Si el  $\text{pH}_0$  es ácido ( $<5,5$ ) cristaliza DCPD y por encima de este valor precipita una banda de OCP "precursor". Cuando el  $\text{pH}_0$  es 5,5 precipitan ambas fases conjuntamente.
- El tiempo de formación del primer precipitado. Este es mayor cuanto más ácido es el  $\text{pH}_0$ .

(Cap. 6).

7-Con objeto de poseer una mayor información sobre las características físico-químicas locales del medio de crecimiento hemos ideado un sistema para determinar cualitativamente la variación del  $\text{pH}_0$  en el transcurso del proceso comprobándose que este se acidifica a medida que aparecen los diferentes precipitados. (Aptdo. 6.2.1.4).

8-La disminución del  $\text{pH}_0$  observada en el transcurso de los diferentes experimentos determina:

- Los tipos de fases que se pueden obtener y posición que ocupan en el interior de la columna de difusión:
- $\text{pH}_0$  5-DCPA y DCPD distribuidos por toda la columna de gel.
- $\text{pH}_0$  5,5-OCP "precursor", OCP y DCPA conjuntamente de manera que el DCPD ocupa aquellas regiones de la columna de gel en las que el  $\text{pH}_0$  se ha vuelto más ácido ( $\approx 5,5$ ).

-Algunas de las transformaciones que se observan en los precipitados: los anillos de Liesegang de OCP "precursor" se disuelven total o parcialmente en las regiones de la columna de gel donde se ha observado una disminución del  $\text{pH}_0$ .

(Aptdo. 7.1.3).

9-En medios ácidos se favorece la formación de DCPD mientras que el OCP "precursor" y OCP se hacen inestables en estas condiciones. (Aptdo. 7.1.3).

10-La formación del OCP siempre viene precedida por una fase de características estructurales y químicas muy similares a él, que hemos denominado OCP "precursor". La precipitación de este compuesto puede tener lugar de tres formas diferentes:

-Constituyendo bandas de precipitación continua.

-Rítmicamente dando lugar a anillos de Liesegang. Ambos precipitados son micro o criptocrystalinos.

-Como un fenómeno de nucleación heterogénea primaria, constituyendo núcleos "seudoesferulíticos" que muestran una disposición en capas concéntricas al ser observados bajo microscopía óptica y cruces de Malta entre nícoles cruzados.

(Cap. 6).

11-Los anillos de Liesegang de OCP "precursor", formados en gel activo, cumplen la ley del tiempo de Morse-Pierce lo cual confirma que el transporte se realiza efectivamente por difusión. (Aptdo. 7.2.1.1).

12-Considerando que DCPD y OCP "precursor" se pueden formar conjuntamente a partir de las mismas condiciones experimentales y la diferencia que existe entre sus respectivos productos de solubilidad, se puede afirmar que si del DCPD, el más soluble, se obtienen cristales bien desarrollados, propios de un proceso de nucleación clásica, los ejemplares defectuosos y mal cristalizados de OCP "precursor" deben nuclear en la región no clásica caracterizada por una velocidad de sobresaturación muy alta. (Aptdo. 7.3.1.2 y 7.3.2).

13-La formación del OCP bien cristalizado se puede explicar como resultado de la caída de concentración que se produce por la precipitación del OCP "precursor". Esta puede tener lugar según dos mecanismos diferentes:

-Si la caída de concentración provoca una disminución de la velocidad de sobresaturación y un aumento de tamaño del núcleo crítico tendrá lugar un proceso de adsorción de núcleos del nuevo radio crítico por parte del aglomerado inicial de OCP "precursor" constituyéndose un buen sustrato epitaxial para la nucleación de OCP bien cristalizado.

-O bien puede tener lugar la disolución de los núcleos críticos iniciales de OCP "precursor" y su reprecipitación en otros de tamaño estable como un proceso de envejecimiento (Ostwald Ripening).

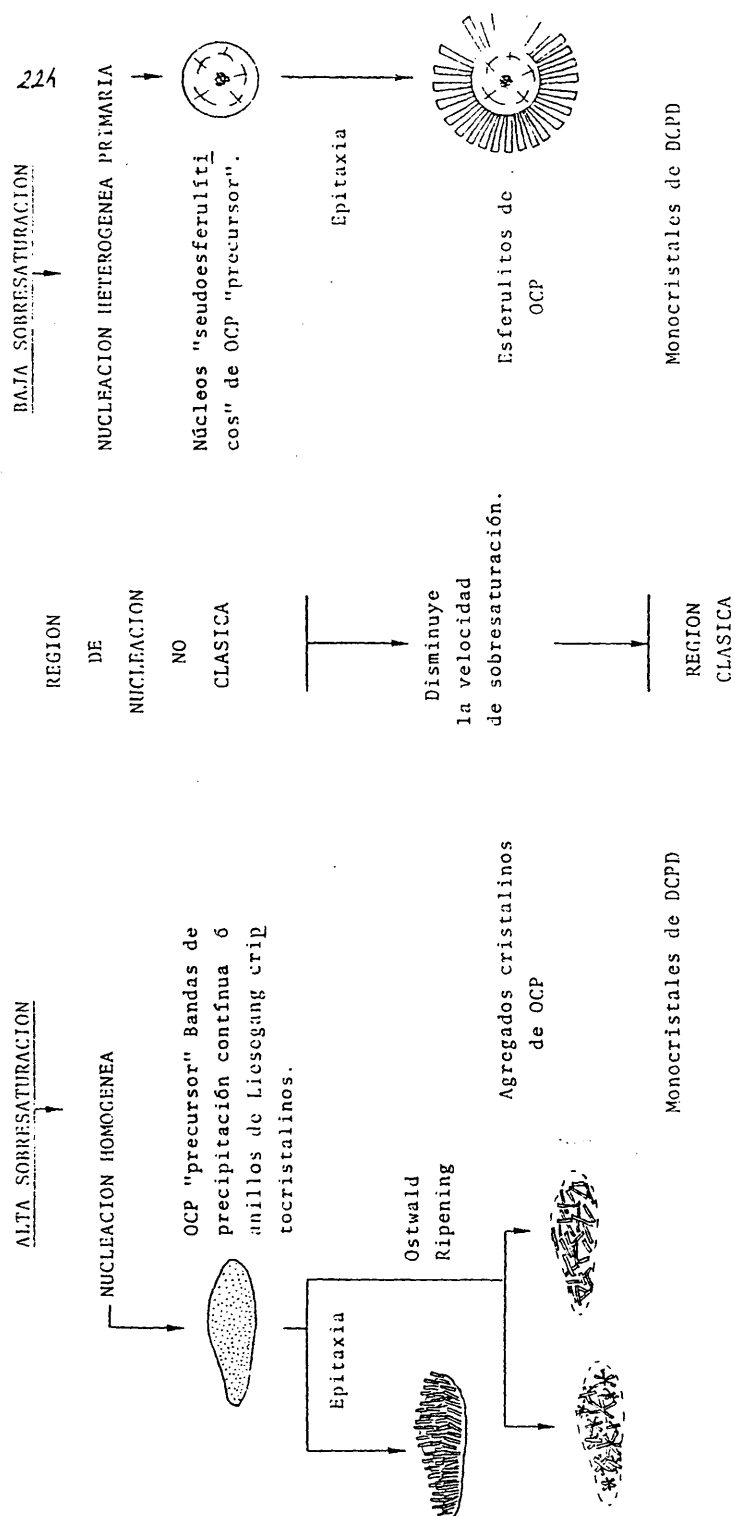
(Aptdo. 7.3.3).

14-Nuestros resultados muestran que el denominado OCP "precursor" presenta un comportamiento análogo al llamado ACP, compuesto pseudoamorfo similar al fosfato tricálcico que muchos autores consideran como precursor de OCP y HAP bien cristalizados. Por otra parte apoyan la hipótesis de que dicho precursor es una fase muy similar al OCP. (Aptdo. 7.3.2).

15-La precipitación de las tres fases DCPD, OCP "precursor" y OCP se ha explicado teóricamente como un proceso gobernado por la concentración de los reactivos y principalmente por la velocidad de sobresaturación en la zona de reacción, en el que mecanismos de nucleación primaria, epitaxia, envejecimiento y nucleación no clásica pueden controlar la formación, reorganización y morfología de las fases precipitadas (Cap. 7).

En la figura 8.1 se muestra esquemáticamente una síntesis de los procesos descritos y mecanismos de transformación propuestos.

Figura 8.1. MECANISMOS DE TRANSFORMACION PROPUESTOS.



## 9. BIBLIOGRAFIA.

- Andresen, V. (1927). "Contribution to the Physicochemistry of Dental Enamel".  
Dent. Zahnärztl. Wochenschr., 30, No. 8. Citado por Wychoff, 1965.
- Arnold, P.W. (1950). Trans. Faraday Soc., 46, 1061. Citado por Cifuentes y col. (1967).
- Arora, S.K.; Abraham, T. and Godebole, R.S. (1982). "Mechanism of formation of cadmium oxalate Liesegang rings". Crystal Res. & Technol, 17, 8, pp 979-985.
- Banks, E.; Chianelli, R. and Pintchovsky, F. (1973). "The growth of some alkaline earth orthophosphates in gelatin gels". Journal of Crystal Growth, 18. 185-190.
- Beevers, C.A. (1958). "The Crystal Structure of Dicalcium Phosphate Dihydrate,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ". Acta Cryst., 81, 4. Citado por Wychoff, 1965.
- Beevers, C.A.; Raistrick, B. (1954). "Properties of Calcium Phosphates". Nature, 173, 542. Citado por Wychoff, 1965.
- Berry, E.E. (1968). "Coll. intern. sur les phosphates minéraux solides" Toulouse, Mai 1967. Bull. Soc. Chim. Fr. n° spéc. p. 1765. Citado por Montel (1971).

- Blank, Z.; Brenner, W. (1971). "The growth of group II-VI crystals in gels".  
Journal Crystal Growth, 11, 255-259. Citado por Garcia Ruiz, 1980.
- Blank, Z.; Brenner, W. and Okamoto (1968). "The growth of group II-VI crystals  
in gels". Journal Crystal Growth 314, 372-378. Citado por Garcia-  
Ruiz, 1980.
- Bonev, I. (1972). "On the terminology of the phenomena of mutual crystal orien-  
tation". Acta Cristal. A 28, 508.
- Boskey, A.L.; Posner, A.S. (1976). "Formation of Hydroxyapatite at low supersa-  
turation". Journal of Physical Chemistry, Vol. 80, 40-45.
- Brečević, L.J.; Furedi-Milhofer, H. (1976). "The transformation of amorphous -  
calcium phosphate into crystalline hydroxyapatite". Industrial -  
Crystallization Ed. by J.W. Mullin. Plenum Press New York. 277-283.
- Brown, W.E. (1962). "Crystal Structure of Octacalcium Phosphate", Nature, 196,  
1048. Citado por Wychoff, 1965.
- Brown, W.E. (1966). "Crystal growth of bone mineral". Clin. Orthop. 44, 205-  
220. Citado por Eanes y Meyer (1977).
- Brown, W.E. (1973). "Physicochemistry of apatite dissolution", Coll. Int. C.N.  
R.S. N° 230, 354-368.

Cantacuzene, J. (1973). "Allocution d'ouverture du le Coll. Int. sur la Physico-Chimie et la Cristallographie des apatites d'intérêt biologique". Coll. Int. C.N.R.S. N° 230. 11-12.

Carobbi, G. (1971). "Trattato di Mineralogia". Ed. USES. Firenze, Vol. II.

Cifuentes, L.; Catalina, F.; Garcia-Vicente, J. and Esteban, B. (1967). "Electron Microscopy and X-ray Diffraction of precipitated Urinary Calcium Phosphates". British Journal of Urology Vol. XXXIX. N° 4. 450-455.

Cifuentes, L.; Hidalgo, A.; Bellanato, J. and Santos, M. (1972). "Polarization Microscopy and Infrared Spectroscopy of thin sections of calculi". Urinary Calculi. Int. Symp. Renal Stone Res, Madrid. 220-230.

Collin, R.L. (1959). "Strontium-Calcium Hydroxyapatite Solid Solutions: Preparation and Lattice Constant Measurements". J. Am. Chem. Soc., 81, 5275. Citado por Wychoff, 1965.

Corbridge, D.E.C. (1980). "Phosphorus. An outline of its chemistry, biochemistry and technology". Elsevier. Amsterdam-Oxford- New York.

Dallemagne, H.J.; Fabry, C. (1956). "Structure of bone salts". Bone Structure and Metabolism. Ciba Foundation Symposium. Boston: Little, Brown. Citado por Cifuentes y col. (1967).



- Dallemagne, M.J.; Melon, J. (1945). "Les cristaux formés au cours de la neutralisation de l'acide phosphorique par la chaux". Bull. Société royale des Sciences de Liège 18, N° 10. 447-450.
- Eanes, E.D. (1973). "Amorphous intermediates in the formation of biological apatites". Coll. Int. C.N.R.S. N° 230, 295-301.
- Eanes, E.D. (1980). "Crystal growth of mineral phases in skeletal tissues". Prog. Crystal Growth Charact. Vol. 3, pp 3-15.
- Eanes, E.D.; Meyer, J.L. (1977). "The maturation of crystalline calcium phosphates in aqueous suspensions at physiologic pH". Calcified Tissue Research, 23. 259-269.
- Francis, M.D.; Webb, N.C. (1971). "Hydroxyapatite formation from hydrated calcium monohydrogen phosphate precursor". Calc. Tiss. Res. 6: 335-342. Citado por Nancollas (1982).
- Furedi-Milhofer, H.; Bilinski, H.; Brecević, L.J. Despotović, R.; Filipović-Vincerović, N.; Oljica, E. and Purgarić, B. (1973). "The formation of calcium phosphate precipitates. Metastable equilibria and kinetics". Coll. Int. C.N.R.S. N° 230, 303-310.
- Furedi-Milhofer, H.; Brecević, L.J.; Oljica, E.; Purgarić, B.; Grass, Z. and Perović, G. ((1973). "The influence of precipitation conditions on the formation of calcium phosphate precipitates". Ed. A.L. Smith. Particle growth in suspensions. Academic Press. London New York. 109-120.

- Ganguly, P.B. (1927). "Studies on the formation of Liesegang rings". J. Phys. Chem. 1 481-495.
- García-Ruiz, J.M. (1976). "Crecimiento de cristales en geles". Tesis de licenciatura. Fac. de Geologica. Univ. Complutense de Madrid.
- García-Ruiz, J.M. (1980). "Teoría del crecimiento de cristales en geles. Precipitación polimórfica y agregados cristalinos de morfología inducida". Tesis doctoral. Ed. de la Univ. Complutense de Madrid.
- García-Ruiz, J.M. y Amorós, J.L. (1978). "Crecimiento de cristales en geles I. Técnica". Estudios Geológicos, 34, 161-166.
- García-Ruiz, J.M.; Lopez-Acevedo, V. y Amorós, J.L. (1981). "On the transition amorphous calcium phosphate to crystalline octacalcium phosphate". Urolithiasis. Plenum Publishing Corporation. New York. 459-464.
- García-Ruiz, J.M. y Miguez, F. (1982). "Condiciones de formación del primer precipitado en la técnica del gel de sílice". Estudios Geológicos (en prensa).
- Gasden, J.A. (1975). "Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds". Butterworths. London.
- Gray, H.B. y Haight, G.P., Jr. (1969). "Principios básicos de química". Ed. Reverté, S.A. Barcelona.

- Halla, F. (1931). "Isomorphous Relations and Double Salt Formation between Gypsum and Brushite". Z. Krist., 80, 349. Citado por Wychoff, (1965).
- Hendricks, S.B.; Jeferson, M.E. and Mosley, U.M. (1932). "The Crystal Structures of Some Natural and Synthetic Apatite like Substances". Z. Krist., 81, 352. Citado por Wychoff, (1965).
- Henisch, H.K. (1970). "Crystal Growth in Gels". The Pennsylvania State University Press.
- Heughebaert, J.C.; Montel, G. (1973). "Sur la transformation des phosphates amorphes en phosphates apatitiques par reaction intracristalline". Coll. Int. C.N.R.S. N° 230, 283-293.
- Hill, W.L. and Hendricks, S.B. (1936). "Composition and Properties of Superphosphate. Calcium Phosphate and Calcium Sulfate Constituents as Shown by Chemical and X-ray Diffraction Analysis". Ind. Eng. Chem., 28 441. Citado por Wychoff, (1965).
- Isemura, T. (1939). Bull. Chem. Soc. Japan 14, 179. Citado por Arora et al, (1982).
- Jablczyński, K. (1923). Bull. Soc. Chim. France (4) 33. 1952. Citado por Arora et al, (1982).

Jolibois, P. (1919). "Sur un nouvelle méthode d'analyse physico-chimique des -  
précipités. Application a l'étude des phosphates de calcium".  
C.R. Acad. Sc. Paris, 169, 1161. Citado por Dallemagne et al. -  
(1945).

Jones, D.W.; Cruickshank, D.W.J. (1961). "The Crystal Structures of Two Calcium  
Orthophosphates  $\text{CaHPO}_4$  and  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ". Z. Krist, 116, 101.  
Citado por Wychoff, (1965).

Jones, D.W.; Smith, J.A.S. (1962). "The Structure of Brushite,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ".  
J. Chem. Soc., 1414.

Koutsoukos, P.G.; Nancollas, G.H. (1981). "Crystal growth of calcium phosphates  
epitaxial considerations". Journal of Crystal Growth, Vol. 53, 10-  
19.

Lefauchaux, F.; Robert, M.C.; Manghi, E.; Arend, H. (1981). "X-Ray characteriza-  
tion of gel grown  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{PbHPO}_4$  crystals". Journal of -  
Crystal Growth, 51, 551-556.

Legeros, R.S.; Legeros, J.P. (1972). "Brushite crystals growth by diffusion in  
silica gel and in solution". Journal of Crystal Growth. 13/14. -  
476-480.

Legeros, R.Z.; Morales, P. (1973). "Renal stone crystals grown in gel systems".  
Investigative Urology. Vol. 11, N° 1, 12-20.

- Legeros, R.S.; Shirra, W.P.; Miravite, M.A.; Legeros, J.P. (1973). "Amorphous calcium phosphates: Synthetic and Biological". Coll. Int. C.N.R.S. N°230. 105-115.
- Lonsdale, K. (1968). "Epitaxy as a growth factor in urinary calculi and gallstones". Nature. Vol. 217, 56-58.
- Lonsdale, K.; Sutor, D.J. (1972). "Crystallographic studies of urinary and biliary calculi". Soviet physics-crystallography Vol. 16, n° 6, 1060-1068.
- Lopez-Acevedo, V.; García-Ruiz, J.M. (1982). "An experimental study of the calcium phosphate precipitation using silica gel technique". Estudios Geológicos, (en prensa).
- Lopez-Valero, I.M. (1979). "Cristalización del oxalato cálcico por la técnica del gel de sílice". Tesis de Licenciatura. Fac. de Geología, Univ. Complutense de Madrid.
- Lloyd, F.E.; Mook, V. (1931). "Further studies in periodic precipitation". J. Phys. Chem. 35 1512-1564.
- Martín-Vivaldi, J.L. (1983). "Estudio del efecto de colorantes orgánicos sobre el hábito de crecimiento de compuestos iónicos (Fuchina ácida-Sulfato potásico)". Tesis doctoral. Fac. de Geológicas. Univ. Complutense de Madrid.

McConnell, D. (1938). "A Structural Investigation of the Isomorphism of the Apatite Group". *Am. Mineralogist*, 23, 1. Citado por Wychoff, (1965).

McConnell, D. (1973). "Apatite. Its crystal chemistry, mineralogy, utilization, and geologic and biologic occurrences". Springer - Verlag. Wien. New York.

MacLennan, G.; Beevers, C.A. (1955). "The Crystal Structure of Dicalcium Phosphate,  $\text{CaHPO}_4$ ". *Acta Cryst.*, 8, 579. Citado por Wychoff, (1965).

Marshall, R.W.; Nancollas, G.H. (1969). "The Kinetics of Crystal Growth of Dicalcium Phosphate Dihydrate". *The Journal of Physical Chemistry*. Vol. 73. N° 11, 3838-3844.

Meyer, S.L.; Eanes, E.D. (1978). "A thermodynamic analysis of the amorphous to crystalline calcium phosphate transformation". *Calcified Tissue Research*, 25, 59-68.

Meyer, J.L.; Eanes, E.D. (1978). "A thermodynamic analysis of the secondary transition in the spontaneous precipitation of calcium phosphate". *Calcified Tissue Research*. 25, 209-216.

Montel, G. (1971). "Sur les structures de quelques apatites d'intérêt biologique et leur imperfections". *Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallogr.*, 94, 300-313.

- Montel, G. (1973). "Conceptions actuelles sur la structure et la constitution des apatites synthétiques comparables aux biologiques". Coll. - Int. C.N.R.S. N° 230, 13-18.
- Morse, H.W.; Pierce, G.W. (1903). *Physic. Chem.* 45, 589. Citado por Arora et al, 1982.
- Muller, M. (1947). "The Precipitation and X-Ray Diffraction Investigation of the Mixed Crystal System  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ - $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ". *Helv. Chim. Acta*, 30, 2069. Citado por Wychoff, 1965.
- Nancollas, G.H. (1977). "The mechanism of biological mineralization". *Journal of Crystal Growth* 42, 185-193.
- Nancollas, G.H. (1982). "Phase transformation during precipitation of calcium salts". *Biological Mineralization and Demineralization*, ed. G.H. Nancollas pp. 79-99. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Nancollas, G.H.; KOUTSOUKOS, P.G. (1980). "Calcium phosphate nucleation and growth solution". *Prog. Crystal Growth Charact.* Vol. 3. pp. 77-102.
- Nancollas, G.H.; TOMAZIC, B. (1977). "The Kinetics of induced precipitation". *Croatica Chemica Acta*, 50. 1-4, 83-92.

Ohta, M.; Tsutsumi, M. (1982). "The relationship between the morphology of brushite crystals grown rapidly in silica gel and its structure".  
Journal of Crystal Growth 56, 652-658.

Ostwald, W. (1897). Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Leipzig, p. 788. Citado por Arora et al, 1982.

Ottens, E.P.K. (1973). "Nucleation in continuous agitated crystallizers". Thesis doctoral. Technische Hogeschool Delft. Holanda. 23 Mai 1973.

Pascal, P. (1932). "Traité de Chimie minérale". 12 Vol., édit. Masson. Paris.  
Citado por Dallemagne et al.(1945).

Pokric, B.; Pucar, Z. (1979). "Precipitation of calcium phosphates under conditions of double diffusion in collagen and gels of gelatin and agar". Calcified Tissue International. 27, 171-176.

Posner, A.A.; Betts, F. (1975). "Synthetic amorphous calcium phosphate and its relation to bone mineral structure". Accounts of chemical Research, 8. 273-281.

Posner, A.A.; Betts, F.; Blumenthal, N.C. (1978). "Properties of nucleating systems". Metabolic Bone Disease & Related Research. 1, 179-183.

Posner, A.S.; Betts, F.; Blumenthal, N.C. (1979). "Bone mineral, composition and structure". Skeletal Research, 167-191.

Pinto, B. (1976). "Litiasis renal" Ed. Salvat.



- Posner, A.S.; Perloff, A.; Diorio, A.F. (1958). "Refinement of the Hydroxyapatite Structure". *Acta Cryst.*, 11, 308. Citado por Wychoff, 1965.
- Prien, E.L.; Prien, E.L. Jr. (1968). "Composition and Structure of Urinary Stone". *American Journal of Medicine*. Vol. 45, 654-672.
- Prieto, M.; García-Ruiz, J.M.; Amorós, J.L. (1981). "Growth of calcite crystals with non-singular faces". *Journ. of Crystal Growth*, 52, 864-867.
- Ranganathan, S. (1931-32). *Indian J. med. Res.*, 19, 1153. Citado por Cifuentes y col. (1967).
- Roseberry, H.H.; Hastines, A.B.; Morse, J.K. (1931). "X-Ray Analysis of Bone and Teeth". *J. Biol. Chem.*, 90, 395. Citado por Wychoff, (1965).
- Roy, D.M.; Drafall, L.E.; Roy, R. (1978). "Crystal chemistry, crystal growth and phase equilibria of apatites". *Ac. Press. Inc.*, 185-239.
- Royer, L. (1928). *Bull. Soc. Franc. Minér. Crist.* 51, 7. Citado por Bonev, 1972.
- Rubin, B.; Saffir, A. (1970). *Nature* 225, 78. Citado por Ohta et al. (1981).
- Santos, M. (1979). "Estudio por métodos físicos de la morfología y estructura de los fosfatos cálcicos de los cálculos renales". Tesis doctoral. C.S.I.C. Madrid.

Saupe, E. (1931). Fortschr. Geb. RontgStrahl., 44, 204. Citado por Cifuentes y col. (1967).

Sears, G.W. (1961). "The origin of spherulites". J. Chem. Phys. 65. 1738-1741.  
Citado por García-Ruiz, 1980.

Sutor, D.J.; Wooley, S.E. (1970). "Composition of urinary calculi by X-ray diffraction, collected data from various localities". British Journal of Urology 42, 302-305.

Thewlis, J.; Glock, G.E.; Murray, M.M. (1939). "Chemical and X-Ray Analysis of Dental Mineral and Synthetic Apatites". Trans. Faraday Soc., 35, 358. Citado por Wychoff, (1965).

Trautz, O.R. (1955). "X-Ray Diffraction of Biological and Synthetic Apatites". Ann. N.Y. Acad. Sci., 60, 696. Citado por Wychoff, 1965.

Vandyke Carter, H. (1873). "Microscopic Structure and Mode of Formation of Urinary Calculi". Churchill. London. 34-41.

Vermeulen, C.W.; Lyon, E.S. (1968). "Mechanisms of genesis and growth of calculi". American Journal of Medicine, Vol. 45, 684-692.

Vicente Perez, S. (1979). "Química de las disoluciones: diagramas y cálculos gráficos". Ed. Alhambra.

Wallaëys, R. (1952). "Phosphocalcic Apatites". Ann. Chim., 7, 808. Citado por Wychoff, 1965.

Winand, L. (1961). Ann. Chim. Fr., 6, 941. Citado por Montel (1971).

Wychoff, R.W.G. (1965). "Crystal structures". Interscience publishers. Vol.3.

Young, R.A. (1973). "Some aspects of crystal structural modeling of biological apatites". Coll. Int. C.N.R.S. N° 230, 21-40.

Young, R.A.; Brown, W.E. (1982). "Structures of biological minerals". Biological Mineralization and Demineralization. Ed. G.H. Nancollas pp. 101-141. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York.

Zussman, J. (1977). "Physical Methods in Determinative Mineralogy". Academic - Press. London, New York, San Francisco.

## LISTA DE SIMBOLOS EMPLEADOS.

$a$	Constante de tiempo en la ecuación 7.24.
$c$	Solubilidad (concentración de equilibrio).
$C$	Concentración (fracción de masa).
$C_0$	Concentración inicial.
$C^*$	Concentración crítica (determina la formación de núcleos estables).
$D$	Coefficiente de difusión. Constante en la expresión de la primera ley de Fick ( $\text{cm}^2 \text{sg}^{-1}$ ).
$\Delta G$	Variación de la energía libre de Gibbs.
$\Delta G^*$	Valor crítico de la energía libre de Gibbs.
$i^*$	Número de partículas que constituyen un núcleo crítico.
$J$	Velocidad de nucleación.
$k_{(1,2)}$	Constantes de velocidad en la ecuación 3.1.
$K$	Constante de Boltzmann.
$K_{(1,2,3)}$	Constantes de ionización en las ecuaciones 7.4 a 7.6.
$K_n$	Constante en la ecuación 7.33.
$K_s$	Producto de solubilidad ( $P_s$ ).
$L$	Longitud de la columna de difusión.
$n$	Tamaño de un núcleo.
$n^*$	Tamaño de un núcleo crítico.
$\text{pH}_0$	Valor del pH inicial del gel (determinado antes de la gelificación).
$\text{pK}_{i(1,2,3)}$	Logaritmo negativo de las constantes de ionización.
$P_s$	Producto de solubilidad ( $K_s$ ).
$r$	Radio de un núcleo (considerado esférico).
$r^*$	Radio del núcleo crítico.
$\bar{r}$	Valor medio del radio.

R	Constante de los gases perfectos.
$R_\theta$	Velocidad de sobresaturación.
$R_\theta^*$	Velocidad crítica de sobresaturación.
S	Distancia entre anillos de Liesegang (ec. 7.25).
t	Tiempo.
T	Temperatura absoluta.
$V_m$	Volumen molecular.
X	Distancia de los precipitados a la interfase gel-solución.
$\alpha$	Constante de espacio en la ecuación 7.25.
$\theta$	Sobresaturación.
$\theta^*$	Sobresaturación crítica.
$\sigma$	Tensión superficial.
$\Omega$	Volumen atómico de las unidades de crecimiento que constituyen un núcleo.